Frankfurt a/m
1968

R. B. Sammel

BERECHNUNG
DER
ISOTROPEN HYPERFEINSTRUKTURKONSTANTEN
DES
U_2-ZENTRUMS
IN NACL UND KCL

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Johann Wolfgang Goethe-Universität
in Frankfurt am Main

vorgelegt von
Karl Bernhard Sammel
aus Frankfurt am Main

Mai 1968

Gedruckt mit der Genehmigung der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Frankfurt am Main.

Dekan:	Prof. Dr. W. Martienssen
Erster Berichterstatter	Prof. Dr. H. Bilz
Zweiter Berichterstatter	Prof. Dr. W. Martienssen

Tag der mündlichen Prüfung: 12. Juni 1968

I n h a l t

Einleitung

Ein U_2-Zentrum ist eine Störstelle, die in mit Wasserstoff dotierten Alkalihalogeniden auftritt. Sie zeigt eine charakteristische Absorptionsbande, die U_2-Bande, im ultravioletten Bereich des Spektrums (z.B. in KCl bei etwa 240 nm). Neben den optischen Eigenschaften[(1),(2)] ist auch die Elektronenstruktur des Grundzustandes des Zentrums mit Hilfe von Elektronenspinresonanz - (ESR)[(2)] und Elektronkerndoppelresonanzexperimenten (ENDOR)[(3),(4)] untersucht worden. Die experimentellen Ergebnisse lassen sich mit folgendem Modell für die Störstelle verstehen:

Das U_2-Zentrum ist ein Wasserstoffatom auf einem Zwischengitterplatz (s. Abb. 1), d.h. es befindet sich im Mittelpunkt eines Würfels, der aus zwei Tetraedern von Alkali- bzw. Halogenionen aufgebaut ist. Beide Ionensorten sind damit gleichweit vom Mittelpunkt entfernt. Das U_2-Zentrenelektron wechselwirkt aber vorzugsweise mit den negativen Ionen, wie die ESR- und ENDOR-Experimente eindeutig beweisen. So ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des U_2-Zentrenelektrons , die man den genannten Experimenten entnehmen kann (s. § 1), am Cl-Kern etwa vierundzwanzigmal größer als am K-Kern in KCl. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Wasserstoffkern dagegen vermindert sich im Kristall nur um etwa 4 % verglichen mit der des freien Wasserstoffs(s. § 8).

Es ist leicht einzusehen, daß eine theoretische Berechnung der Elektronenstruktur des U_2-Zentrums, die diese überraschenden Ergebnisse wiedergeben soll, nicht ganz leicht sein wird, denn das einfachste Bild eines Alkalihalogenidkristalls, das Punkt-Ionen-Modell, versagt hier völlig. In dieser Näherung erwartet man gerade eine größere Wechselwirkung mit den positiven Ionen als mit den negativen. Das Mißverhältnis zwischen theoretischem und experimentellem Ergebnis wird noch deutlicher, wenn man etwa versucht, durch Auswahl besonders der Tetraedersymmetrie angepaßter Zustandsfunktionen (d.h. Mitnahme von f-Funktionen) die Variationsansätze zu erweitern (s. § 8).

Wegen der genannten Schwierigkeiten hat man darum nach einem Vorschlag von Gourary und Adrian[5] versucht, die Einfachheit des Punkt-Ionen-Modells beizubehalten, dabei aber etwas mehr von der offensichtlich wichtigen Elektronenstruktur der Kristallumgebung mitzunehmen. So haben Mimura und Uemura[6] und der Verfasser[7] dieser Arbeit eine Wellenfunktion durch Variationsrechnung in einem durch Punkt-Ionen beschriebenen Kristall bestimmt, diese aber anschließend zu den Elektronenzuständen der nächsten Nachbarn orthogonalisiert, die man wiederum durch Zustände freier Ionen approximiert.

Die Ergebnisse eines solchen Vorgehens liegen in der richtigen Größenordnung der experimentellen Daten. So beträgt das Verhältnis der berechneten isotropen Hyperfeinstrukturkonstanten (HFS) , die ein Maß für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons an einem Kernort sind (s. § 1), von Kalium und Chlor etwa 1 : 4 statt 56 : 1 (experimentell 1 : 24) , wie man ohne Orthogonalisierung (s. § 8) errechnet, aber dafür ergibt sich eine zu große HFS-Konstante des Protons ($\sim$ 550 statt 491 Gauss).

Trotz eines gewissen Erfolges der skizzierten Rechnungen ist natürlich die Trennung des Variations- vom Orthogonalisierungsverfahren im höchsten Maße zweifelhaft. Mit Hilfe der Variationsrechnung wird ein Zustand minimaler Energie gefunden (s. § 7). Man kann aber im allgemeinen nicht erwarten, daß eine nachträgliche drastische Änderung (Orthogonalisierung) diese wesentliche Minimaleigenschaft erhält.

Spaeth[3] hat in einem anderen Versuch überhaupt auf jede Variation verzichtet. Er orthogonalisiert den Grundzustand des freien Wasserstoffs zu den jetzt auch untereinander orthogonalisierten Wellenfunktionen der freien Ionen. Dies verbessert zwar das Hyperfeinstrukturkonstantenverhältnis auf 1 : 10, doch die Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Proton liegt weit über der des freien Wasserstoffs ($\sim$ 605 Gauss).

Allen bisher geschilderten Versuchen ist gemeinsam, daß sie versuchen,

den Grundzustand des U_2-Zentrums mehr oder weniger kompliziert zu raten . Nur für die reine Punkt-Ionen-Rechnung ohne anschließende Orthogonalisierung (s. §8) trifft diese Kritik nicht zu.
Denn nur ein vollständig durchgeführtes Variationsverfahren, das durch das physikalisch sinnvolle Prinzip der minimalen Energie gesteuert wird, führt zu einer systematischen Bestimmung der Wellenfunktion und läßt die Vor- und Nachteile eines theoretischen Ansatzes deutlich erkennen.

Nach dem Mißerfolg der reinen Punkt-Ionen-Rechnung kann man nur unter expliziter Berücksichtigung der Elektronenstruktur der nächsten Nachbarionen hoffen, das anisotrope Verhalten des U_2-Zentrums bezüglich der Alkali- bzw. Halogenionen zu erklären. So haben Cho et al.[(8),(9)] durch einen Ansatz in From einer Linearkombination von Slaterdeterminanten versucht, das vorliegende Vielelektronenproblem zu beschreiben. Die einzelnen Slaterdeterminanten enthalten verschiedene Konfigurationen des U_2-Zentrums. Ein Teil der Determinanten stellt den Wasserstoff in einer Umgebung von Kristall-Ionen mit abgeschlossenen Schalen dar, wobei aber die Bahn des Wasserstoffelektrons durch verschiedene Funktionen dargestellt wird, nämlich durch die 1s-Bahn des freien Wasserstoffs bzw. durch eine der Bahnen des H^--Ions. In weiteren Determinanten wird die Konfiguration H^- mit Kristall-Ionen beschrieben, denen aber ein Elektron in den äußeren p-Zuständen fehlt. Eine Variationsrechnung mit einem solchen Ansatz ist schon wegen der großen Zahl der auftretenden Mehrzentrenintegrale schwierig. Darum hat man auf sie verzichtet und die Wellenfunktion selbst angepaßt. Die Parameter der Linearkombination der Slaterdeterminanten werden so gewählt, daß die HFS-Konstante des Protons und des nächstbenachbarten Alkali-Ions mit den experimentellen Daten übereinstimmen. Doch der Vergleich der Ergebnisse, die einmal mit der so angepaßten Wellenfunktion , zum anderen ohne Anpassung nur mit der orthognolisierten 1s-Wasserstoffunktion gewonnen wurden (s. Cho[(9)]: Tabelle IV), mit den experimentellen Daten zeigt aber keineswegs eine deutliche Überlegenheit des komplizierten Mehrdeterminantenansatzes.

Hier sollen nun ein Modellhamiltonoperator aufgestellt und nach Wahl eines einfachen Ansatzes für die Wellenfunktion des Grundzustandes des U_2-Zentrums dessen Parameter mit Hilfe einer Variationsrechnung bestimmt werden. Eine Aussage über die Güte der Approximation des wahren Zustandes durch den berechneten liefert dann der sehr empfindliche Vergleich von den gemessenen mit den berechneten isotropen HFS-Konstanten (§8).

Im folgenden wird zunächst der Zusammenhang der isotropen HFS-Konstanten und der Wellenfunktion aufgezeigt. Daran schließen sich die Diskussion der Hartree-Fock-Gleichung für den gesuchten Grundzustand sowie Betrachtungen über Orthogonalitäts- und Symmetrieforderungen an, die die gesuchte Wellenfunktion erfüllen soll. Nach der Darstellung des Ansatzes für den Radialteil, der die eigentlichen Variationsparameter enthält, wird die Grundzustandsenergie aufgeschrieben. Der anschließende Abschnitt enthält eine Diskussion über vernachlässigte oder nur näherungsweise berücksichtigte Matrixelemente sowie eine Beschreibung des mathematischen Verfahrens, das bei der numerischen Durchführung der Variationsrechnung zur Bestimmung eines Energieminimums benutzt wird. Die Ergebnisse und ihre Diskussion werden in den letzten beiden Paragraphen dargestellt. Im Anhang finden sich die Detailrechnungen.

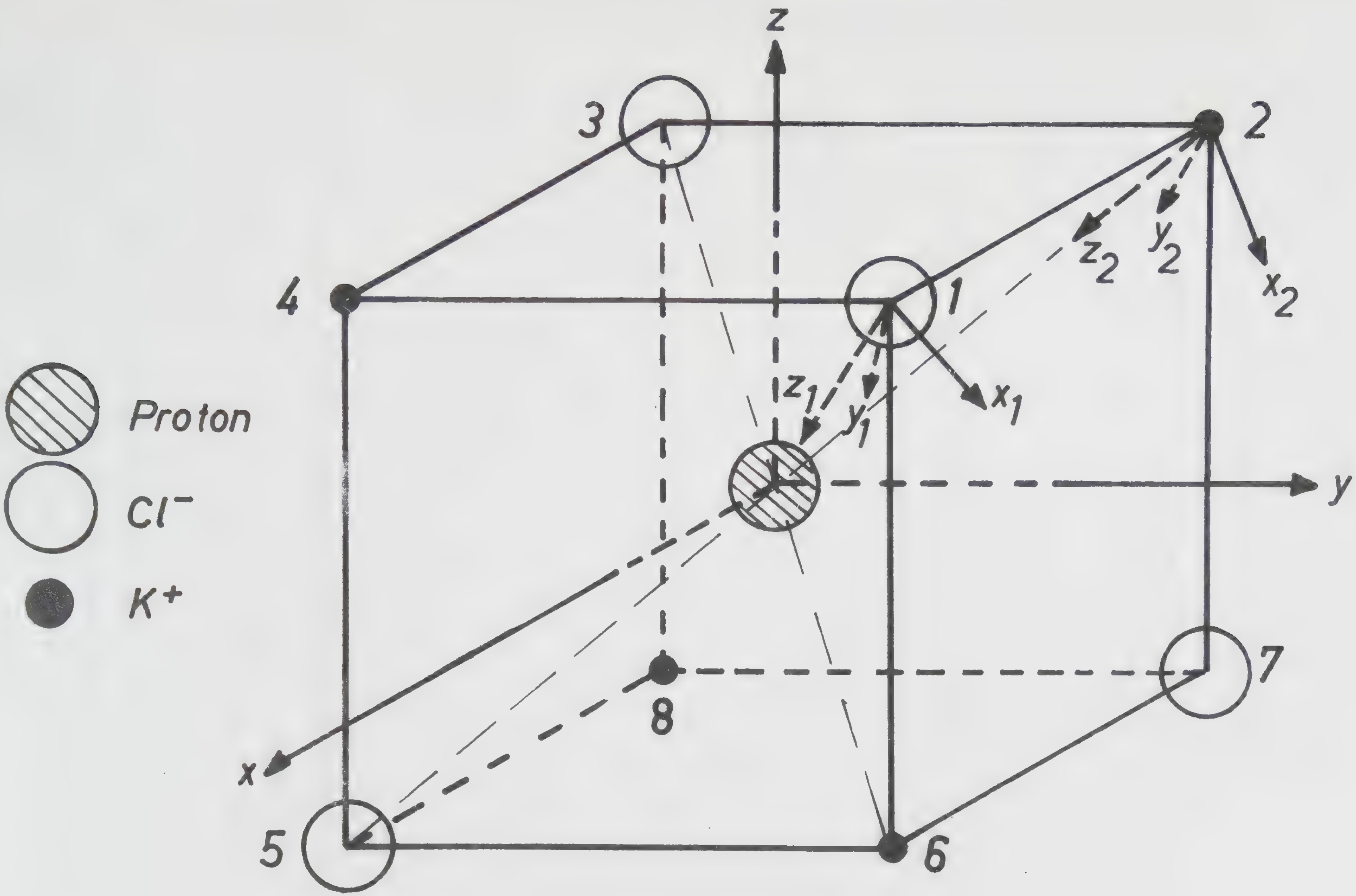


Abb.1: Modell des U_2-Zentrums in Alkalihalogeniden

§ 1 Hyperfeinwechselwirkung

Unter Hyperfeinwechselwirkung versteht man die Wechselwirkung von Elektronen mit den magnetischen Momenten der Kerne. Die Wechselwirkungsenergien liegen in der Größenordnung von 10^{-3} eV oder 10^{3} MHz. Übergänge zwischen Energieniveaus mit den genannten Energieabständen werden mit Elektronen-Spin-Resonanz- oder Elektron-Kern-Doppel-Resonanzexperimenten untersucht.

Der Hamiltonoperator der Hyperfeinwechselwirkung wird mit Hilfe der relativistischen Theorie des Elektrons hergeleitet und hat die Form [10]

(1.1)

$$H_{HFS} = -g\, g_I\, \mu_B\, \mu_N \left\{ \underbrace{\frac{8\pi}{3}\,\delta(\vec{r})\,\vec{I}\cdot\vec{S}}_{H_C} + \Big[\underbrace{\left(3 r^{-5}\,(\vec{I}\cdot\vec{r})(\vec{S}\cdot\vec{r}) - r^{-3}\,\vec{I}\cdot\vec{S}\right)}_{H_D} + \underbrace{r^{-3}\,\vec{I}\cdot\vec{\ell}}_{H_B} \Big]_{r>0} \right\}$$

Es bedeuten

g den g-Faktor des Elektrons,
g_I den g-Faktor des Kerns,
μ_B das Bohrsche Magneton,
μ_N das Kernmagneton,
$\vec{I}$ den Kernspinoperator,
$\vec{S}$ den Elektronenspinoperator und
$\vec{\ell}$ den Bahndrehimpulsoperator des Elektrons.

Die Hyperfeinwechselwirkung besteht aus drei Beiträgen, der Kontaktwechselwirkung H_C, der Dipolwechselwirkung H_D, die man sich klassisch als Wechselwirkungsenergie zweier magnetischer Dipole mit Abstand r vorstellen kann, und der Bahnwechselwirkung H_B, die von der Bahnbewegung des Elektrons herrührt.

Aus den ESR-Experimenten werden nun u.a. zwei Größen gewonnen, die isotrope Hyperfeinstrukturkonstante aus H_C und die anisotrope HFS-Konstante, die von der relativen Lage von Kern und Elektron abhängt.

Im folgenden wird nur die Kontaktwechselwirkung untersucht, denn

die isotrope HFS-Konstante a ergibt sich aus dem Erwartungswert von H_C mit Gl. (1.1) zu [11]

(1.2)

$$\langle \Psi | H_c | \Psi \rangle = -\frac{8\pi}{3} g g_I \mu_B \mu_N |\Psi(0)|^2 m_I m_S = a\, m_I m_S$$

Wie Gl. (1.2) zeigt, ist die isotrope HFS-Konstante der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons am Kernort direkt proportional. Sie stellt also eine Aussage über die Wellenfunktion selbst dar, während in den meisten Meßgrößen, z.B. in der Energie, nur integrale Eigenschaften der Wellenfunktion eines Systems angesprochen werden. Diese reagieren jedoch meist nicht so empfindlich auf die "Richtigkeit" der benutzten Funktion.

Für ein Mehrelektronensystem gilt analog zu Gl. (1.1) für den Hyperfeinstruktur-Hamiltonoperator [5], [10], [12]

(1.3) $$H_\rho^{HFS} = \sum_{i=1}^{N} H_{\rho i}^{HFS} \qquad \text{mit}$$

$$H_{\rho i}^{HFS} = -g_i\, g_{I\rho}\, \mu_B \mu_N \Big\{ \frac{8\pi}{3} \delta(\vec{r}_i - \vec{R}_\rho)\, \vec{I}_\rho \cdot \vec{S}_i + 3\, |\vec{r}_i - R_\rho|^{-5} \cdot$$

$$\left[\vec{I}_\rho \cdot (\vec{r}_i - \vec{R}_\rho)\right]\left[\vec{S}_i \cdot (\vec{r}_i - \vec{R}_\rho)\right] - |\vec{r}_i - \vec{R}_\rho|^{-3} \left(\vec{I}_\rho \vec{S}_i - \vec{I}_\rho \vec{\ell}_i \right) \Big\}$$

$$= H_{\rho i}^{C} + H_{\rho i}^{D} + H_{\rho i}^{B}$$

Dabei beschreibt $H_{\rho i}^{HFS}$ die Wechselwirkung des i-ten Elektrons mit dem ρ-ten Kern.

Der Erwartungswert von H_ρ^C mit einer Slaterdeterminanten Φ (s. Gl. (2.2)), die aus orthonormalen Einteilchenfunktionen aufgebaut ist, ergibt für den isotropen Anteil [5]

(1.4)

$$\langle \Phi | H_\rho^C | \Phi \rangle = \sum_{i=1}^{N} \langle \Psi_i | H_{\rho i}^C | \Psi_i \rangle .$$

Besitzt des System eine Schalenstruktur mit verschwindendem resultierenden Spin und Bahnmoment, so verschwindet auch die Summe

über die Schalenzustände in Gl. (1.4) [5]. Es bleiben nur die Beiträge von den nicht abgesättigten Spins.

Die hier betrachteten Alkalihalogenide besitzen eine solche Schalenstruktur. Man hat nur einen überzähligen Elektronenspin, der durch den Einbau der Störstelle in den Kristall gebracht worden ist. Die isotropen HFS-Konstanten an den verschiedenen Kernorten lassen sich bis hin zu zweitnächsten Nachbarn des Wasserstoffs messen [3],[4].

§ 2 Hartree-Fock-Gleichung für den Grundzustand

Unter der Annahme, daß die Konzentration der eingebauten Wasserstoffatome gering genug ist, so daß ihre Wechselwirkung miteinander vernachlässigbar ist, kann man für den Hamiltonoperator des elektronischen Anteils des gestörten Alkalihalogenidkristalls schreiben:

$$(2.1)\quad H = \sum_{i=1}^{N+1} T_i + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^{N+1} \sum_{j=1}^{N+1} |\vec{r}_i - \vec{r}_j|^{-1} - \sum_{\lambda=0}^{M} \sum_{i=1}^{N+1} Z_\lambda |\vec{r}_i - \vec{R}_\lambda|^{-1}$$

Hierbei bezeichnen

T_i den kinetischen Energieoperator des i-ten Elektrons,
Z_λ die Ladung des λ-ten Ionenkerns,
$\vec{r}_i$ den Ortsvektor des i-ten Elektrons,
$\vec{R}_\lambda$ den Ortsvektor des λ-ten Kerns,
M die Gesamtzahl der Ionen des ungestörten Kristalls und
N die Gesamtzahl der Elektronen des ungestörten Kristalls.

Der Ursprung des Koordinatensystems (s. Abb. 1) wird in die Gleichgewichtslage des Wasserstoffkerns (Zählindex λ =0) gelegt.

Man erhält nun in der üblichen Weise [13] N+1 Hartree-Fock-Gleichungen für die orthonormierten Einteilchenzustände ψ_i, wenn die (N+1)-Teilchenwellenfunktion durch eine Slaterdeterminante

$$(2.2)\quad \Phi = [(N+1)!]^{-1/2} \sum_P (-)^P \left\{ \psi_1(1)\, \psi_2(2) \cdots \psi_i(i) \cdots \psi_{N+1}(N+1) \right\}$$

(P = Permutation)

dargestellt und durch Variation der ψ_i die Gesamtenergie

$$E = \langle \Phi | H | \Phi \rangle$$

minimalisiert wird. Hier ist zur Abkürzung in Gl. (2.2) i als Zusammenfassung von Orts- und Spinvariablen geschrieben worden, d.h. $i = (\vec{r}_i, \vec{\sigma}_i)$.

Das entstehende gekoppelte System der HF-Gleichungen für die Einteilchenzustände ist für einen Kristall praktisch nicht lösbar. Es müssen darum physikalische Annahmen gemacht werden, die das Problem reduzieren.

N1) Die N Einteilchenzustände des ungestörten Kristalls werden durch die zueinander orthogonalisierten Bahnen freier Ionen approximiert. Die zugehörigen Einteilchenenergien gehen aus denen der freien Orbitale durch Addition bzw. Subtraktion der Madelunenergie für ein positives bzw. negatives Ion hervor.

N2) Es wird angenommen, daß sich nach Einbau des Wasserstoffs die Zustände des gestörten Kristalls von denen des ungestörten nur wenig unterscheiden. D.h. die Beschreibung der Kristallfunktionen durch orthogonalisierte HF-Funktionen freier Ionen soll auch im gestörten Kristall noch gelten.

Wegen der Näherungen N1 und N2 werden also N HF-Gleichungen des gestörten Alkalihalogenidkristalls als selbstkonsistent gelöst angesehen. Im folgenden sollen nun die Orbitale nicht mehr einfach durchnumeriert werden, sondern sie sind eindeutig - wegen der Annahme N1 - durch zwei Indizes zu kennzeichnen. Griechische Indizes beschreiben die Kristallbausteine, lateinische die Elektronen. D.h. $\psi_{\lambda j}$ bezeichnet j-te Orbital des λ-ten Ions. Weiter gilt

$$N = 2 \sum_{\lambda=1}^{M} N_\lambda$$

wenn N_λ die Anzahl der Orbitale des λ-ten Ions ist.

Die Gleichung für die Einteilchenbahnenergie des Grundzustandes des U_2-Zentrums lautet dann

(2.3)

$$E = \langle \psi_{01} | T | \psi_{01} \rangle - \sum_{\rho=0}^{M} \langle \psi_{01} | K_\rho | \psi_{01} \rangle +$$

$$\sum_{\lambda=1}^{M} \sum_{j=1}^{N_\lambda} \left\{ 2 \left[\psi_{01} \psi_{\lambda j} | g_{12} | \psi_{01} \psi_{\lambda j} \right] - \left[\psi_{01} \psi_{\lambda j} | g_{12} | \psi_{\lambda j} \psi_{01} \right] \right\} .$$

Hierbei bedeuten

$$T = \frac{p^2}{2m},$$

$$g_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|^{-1},$$

$$K_\varrho = Z_\varrho |\vec{r} - \vec{R}_\varrho|^{-1},$$

$$\langle \psi_{01} | T | \psi_{01} \rangle = \int d\tau \, \psi_{01}^* \, T \psi_{01}$$ (Integral der kinetischen Energie),

$$\langle \psi_{01} | K_\varrho | \psi_{01} \rangle = \int d\tau \, \psi_{01}^* \, K_\varrho \, \psi_{01}$$ (Kernwechselwirkungsintegral),

$$[\psi_{01} \psi_{\lambda j} | g_{12} | \psi_{01} \psi_{\lambda j}] = \iint d\tau_1 d\tau_2 \, \psi_{01}(\vec{r}_1) \psi_{\lambda j}(\vec{r}_2) \, g_{12} \, \psi_{01}(\vec{r}_1) \psi_{\lambda j}(\vec{r}_2)$$

(Coulombintegral)

und

$$[\psi_{01} \psi_{\lambda j} | g_{12} | \psi_{01} \psi_{\lambda j}] = \iint d\tau_1 d\tau_2 \, \psi_{01}(\vec{r}_1) \psi_{\lambda j}(\vec{r}_2) \, g_{12} \, \psi_{\lambda j}(\vec{r}_1) \psi_{01}(\vec{r}_2)$$

(Austauschintegral).

Der Faktor Zwei beim Coulombintegral in Gl. (2.3) kommt von der Summation über die Spinzustände, da die Orbitale der Alkalihalogenidbausteine wegen ihrer Edelgaskonfiguration alle doppelt besetzt sind. Die Orthogonalität der Spinzustände bewirkt dagegen, daß das Austauschintegral nur einfach auftritt.

§ 3 Orthogonalitätsforderungen

Wegen der vorausgesetzten Orthonormalität der Einteilchenzustände, die zu der angegebenen Form von Gl. (2.3) führt, muß gelten

$$(3.1) \qquad \langle \Psi_{01} | \Psi_{\lambda j} \rangle = \int d\tau \, \Psi_{01}^{*} \Psi_{\lambda j} = \delta_{0\lambda} \, \delta_{1j}$$

Die Forderung der Gl. (3.1) wird mit Hilfe einer Kombination von Schmidtscher und Löwdinscher Orthogonalisierung (5), (14) durch folgenden Ansatz für Ψ_{01} erfüllt:

$$(3.2) \qquad \Psi_{01} = u \left[\varphi_H - \sum_{\mu=1}^{M} \sum_{k=1}^{N_\mu} \sum_{\nu=1}^{M} \sum_{j=1}^{N_\nu} A_{\mu k}^{\nu j} \, O_{\mu k}^{H} \, \varphi_{\nu j} \right]$$

mit der Norm

$$u = \left[1 - \sum_{\mu=1}^{M} \sum_{k=1}^{N_\mu} \sum_{\nu=1}^{M} \sum_{j=1}^{N_\nu} A_{\mu k}^{\nu j} \, O_{\mu k}^{H} \, O_{\nu j}^{H} \right]^{-1/2}$$

Hierbei ist

φ_H eine normierte Funktion, die den Wasserstoffanteil beschreibt und die eigentlichen Variationsparameter enthält,

$$O_{\mu k}^{H} = \int d\tau \, \varphi_H^{*} \, \varphi_{\mu k} = \langle \varphi_H | \varphi_{\mu k} \rangle$$

das Überlappungsintegral zwischen dem Wasserstoffanteil φ_H und dem k-ten Orbital des μ-ten Kristallions und

$$A_{\mu k}^{\nu j} = (S^{-1})_{\mu k}^{\nu j}$$

wobei $S_{\rho l}^{\lambda i} = \int d\tau \, \varphi_{\lambda i}^{*} \, \varphi_{\rho l} = \langle \varphi_{\lambda i} | \varphi_{\rho l} \rangle$

das Überlappungsintegral zwischen zwei Ionenorbitalen ist.

Die Herleitung der Form der $A_{\mu k}^{\nu j}$ mit der Löwdinschen Orthogonalisierung ist im Anhang A1 durchgeführt.

In der Form der Gl. (3.2) für ψ_{01} ist Gl. (3.1) exakt erfüllt. Der zweite Summand in Gl. (3.2) sorgt also einmal für die Orthogonalität des Wasserstoffanteils φ_H auf den Zuständen der Kristallionen, und zum zweiten berücksichtigt er noch die Nichtorthogonalität der Funktionen $\varphi_{\mu k}$ der freien Ionen untereinander. Damit ist dieser wichtigen Eigenschaft von echten Kristallzuständen Rechnung getragen.

§ 4 Symmetrieforderungen

Auf Grund der experimentellen Untersuchungen (2), (3), (4) ist das Modell des U_2-Zentrums in Alkalihalogeniden (s. Abb. 1) als gesichert anzusehen. Ein Zwischengitterplatz hat die Symmetrie der Tetraedergruppe T_d. Damit folgt, daß jede Eigenfunktion des Hamiltonoperator H (s. Gl. (2.1)) sich nach einer irreduziblen Darstellung der Symmetriegruppe T_d transformieren muß. Die Bezeichnungen folgen Slater (15).

Nun zeigen die Experimente nur eine geringe Abnahme (~4 %) der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des U_2-Zentren-Elektrons am Wasserstoffkern im Kristall verglichen mit der am freien Wasserstoff (2), (3). Hieraus wird geschlossen, daß der Grundzustand des U_2-Zentrums im wesentlichen gleich dem des freien Wasserstoffs ist. Der s-förmige Grundzustand des freien Wasserstoffs transformiert sich aber nach der identischen irreduziblen Darstellung Γ_1 der Gruppe T_d. Es wird also nun verlangt, daß das Transformationsverhalten der Wellenfunktion des Grundzustandes des U_2-Zentrums ebenfalls Γ_1 ist.

Durch Reduktion der durch die Drehimpulsquantenzahl l charakterisierten Darstellungen der Drehgruppe nach irreduziblen Darstellungen von T_d findet man, daß Linearkombinationen von Kugelfunktionen mit $l = 0,3,4,6$ ... (s. Tabelle 1) das Transformationsverhalten wie Γ_1 zeigen. Die explizite Form der Linearkombination zu $l = 3$ bzw. 4, die vom gewählten Koordinatensystem abhängt, kann man mit Hilfe eines Projektionsoperators (15) finden, wie er in der Darstellungstheorie von Gruppen eingeführt wird.

In dem gewählten Koordinatensystem (s. Abb. 1) lauten die gesuchten Linearkombinationen (16)

$$\ell = 0: \quad \gamma_1 = Y_{00}$$

$$(4.1) \qquad \ell = 3: \quad \gamma_2 = \frac{i}{2}\left(Y_{32} - Y_{3-2}\right)$$

$$\ell = 4: \quad \gamma_3 = \frac{7}{12} Y_{40} + \frac{\sqrt{70}}{24}\left(Y_{44} + Y_{4-4}\right),$$

wobei die Y_{lm} normierte Kugelflächenfunktionen sind (17).

Höhere l-Terme werden in der Entwicklung von φ_H in Gl. (3.2) nicht berücksichtigt.

Die Linearkombinationen zu l = 0 und l = 4 sind aber auch noch Symmetriefunktionen des Würfels, d.h. sie unterscheiden nicht zwischen positiven und negativen Ionen des Kristalls. Der Term zu l = 3 dagegen ist ein reiner Tetraederterm, der schon auf Grund seiner Symmetrie zwischen den beiden Ionensorten differenziert. Mit der Auswahl der Symmetriefunktionen in Gl. (4.1) ist das richtige Transformationsverhalten des Wasserstoffanteils φ_H in Gl. (3.2) gesichert.

Es bleibt noch, den durch die Orthogonalitätsforderung hineingekommenen zweiten Summanden in Gl. (3.2) zu untersuchen. Dies kann wieder mit dem o.g. Projektionsoperator geschehen. Hierzu ist aber zu überlegen, wie Symmetrieoperationen, die im Koordinatensystem des Wasserstoffs beschrieben sind (s. Abb. 1), auf Funktionen wirken, die auf andere Koordinatensysteme (z.B. z-Achse in Richtung der Raumdiagonalen des Würfels) bezogen sind.

Seien $\vec{R}_i$ und $\vec{R}_j$ die Ortsvektoren des jeweiligen Koordinatenursprungs der Koordinatensysteme, in denen die Zustände des i-ten bzw. j-tenKristall-Ions beschrieben sind. $\vec{r}$ bzw. $\vec{r}_i$ mögen dieselbe Raumstelle im Wasserstoffkoordinatensystem bzw. im i-ten Ionenkoordinatensystem kennzeichnen.



Sei T ein Tetraedersymmetrietransformation und T^{-1} die zugehörige inverse, die wegen der Gruppeneigenschaft existiert. Dann gilt:

$$\vec{r}_i = \vec{r} - \vec{R}_i = \vec{r} - T\vec{R}_j$$

Die Wirkung einer Symmetrieoperation T auf eine Funktion f $(\vec{r})$ wird ausgedrückt durch den Operator O_T [18] in folgender Beziehung

$$O_T\, f(\vec{r}) = f(T^{-1}\vec{r})$$

Dann findet man

$$O_T f(\vec{r}_i) = O_T f(\vec{r} - \vec{R}_i) = f(T^{-1}(\vec{r} - \vec{R}_i)) = f(T^{-1}(\vec{r} - T\vec{R}_j))$$
$$= f(T^{-1}\vec{r} - \vec{R}_j) = f(\vec{r}_j{}')$$

Ist also T eine Operation, die die Würfelecke j in die Ecke i überführt, dann bildet der Operator O_T die Funktion f bei i auf die entsprechende Funktion bei j ab. D.h. aber, daß allein diejenigen Symmetrietransformationen, die die Ecke i invariant lassen, die Form der Symmetriefunktion in einem betrachteten Ionenkoordinatensystem bestimmen. Alle anderen erzeugen eine Abbildung dieser Form an der Ecke i auf die entsprechende an der Ecke j.

Für die explizite Durchführung muß man die Eulerwinkel, die die Transformation eindeutig beschreiben, und die Drehmatrizen $d^l_{m'm}$ kennen [17] (s. dazu [16]).

Bei der vorliegenden Wahl der Koordinatensysteme (s. Abb. 1) zeigt sich, daß von den Orbitalen der nächsten Nachbarionen nur solche mit m = 0 das richtige Transformationsverhalten haben. Dies ist auch anschaulich leicht zu verstehen.

Die z-Achsen, die Quantisierungsachsen, der Ionenkoordinatensysteme liegen in den Raumdiagonalen des Würfels, dessen Ecken die nächsten Nachbarionen sind. Die Raumdiagonalen gehen aber bei Symmetrietransformationen der Gruppe T_d in sich über. D.h. invariante Ionenfunktionen sind s- und p-Bahnen mit m = 0.

Tabelle 1 [16]

Zerlegung der reduziblen Darstellungen der Drehgruppe nach irreduziblen Darstellungen der Gruppe T_d.

l	Reduktion
0	Γ_1
1	Γ_4
2	$\Gamma_3 + \Gamma_4$
3	$\Gamma_1 + \Gamma_4 + \Gamma_5$
4	$\Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5$
5	$\Gamma_3 + 2\Gamma_4 + \Gamma_5$
6	$\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3 + 2\Gamma_4 + \Gamma_5$
7	$\Gamma_1 + \Gamma_3 + 2\Gamma_4 + 2\Gamma_5$
8	$\Gamma_1 + 2\Gamma_3 + 2\Gamma_4 + 2\Gamma_5$

(Zwei 1-dimensionale Darstellungen: Γ_1, Γ_2
eine 2-dimensionale Darstellung : Γ_3
zwei 3-dimensionale Darstellungen: Γ_4 Γ_5)

§ 5 Radialteil der Wellenfunktion

Für den Wasserstoffanteil φ_H in Ψ_{01} wird nun folgende Form als Ansatz gewählt.

$$\varphi_H = u_H \sum_{i=1}^{s} R_i \, \gamma_i \tag{5.1}$$

wobei die R_i noch festzulegende Radialteile darstellen und die γ_i die Symmetriefunktionen von Gl. (4.1) sind.

Meistens werden für die Darstellung der R_i Linearkombinationen von normierten Gauss- oder Slaterfunktionen benutzt. Beide Entwicklungen haben Vor- und Nachteile. Die Gaussfunktionen haben sicher das falsche asymptotische Verhalten. Man wird darum mehr Gaussfunktionen in einer Entwicklung benötigen. Ihr großer Vorteil liegt aber in der wesentlich einfacheren Berechnung von Mehrzentrenintegralen, die gerade bei der Benutzung von Slaterfunktionen erhebliche Schwierigkeiten bereiten (s. § 7).

Man hätte nun noch echte Wasserstoffunktionen als Basisfunktionen wählen können. Nun reichen aber die höheren gebundenen Wasserstoffunktionen weit über die Schale der nächsten Nachbarn hinaus und sind darum ungeeignet, den für das vorliegende Problem wichtigen Bereich zwischen dem Wasserstoffkern und den nächsten Nachbarn zu beschreiben. Erst die ungebundenen, d.h. zu positiven Energieniveaus gehörenden Wasserstoffzustände erlangen in dem genannten Gebiet wieder Bedeutung. Diese bereiten aber Normierungschwierigkeiten und würden die numerische Behandlung des Problems nur noch komplizierter gestalten.

Hier werden Slaterfunktionen gewählt; einmal, weil ihr richtiges asymptotisches Verhalten Anlaß zu der Hoffnung gibt, mit wenigen Komponenten schon eine gute Approximation an die wahre Funktion zu erreichen, zum anderen, weil die HF-Funktionen der freien Ionen in Slaterentwicklung vorliegen [19].

Die R_i haben damit folgende Form

$$R_i = \sum_{j=1}^{t} c_{ij} \frac{(2\alpha_{ij})^{n_{ij}+1/2}}{[(2n_{ij})!]^{1/2}} \, r^{n_{ij}-1} \, e^{-\alpha_{ij} r} \tag{5.2}$$

Ein spezieller Ansatz (s. Gl. (5.1) mit (5.2)) ist dann gegeben

1. durch die Wahl von S, der mitgenommenen Symmetrieterme von Gl.(4.1),
2. durch die Wahl von t, der Maximalzahl von Slaterkomponenten zu einem Symmetrieterm und
3. durch den Satz der n_{ij} der Slaterkomponenten.

Es wird immer $n_{11}=1$ gesetzt, damit die 1s-Funktion des Wasserstoffs im Ansatz enthalten ist, denn sie sollte nach dem experimentellen Befund den größten Beitrag zur U_2-Zentrenfunktion liefern. Die Einmischkoeffizienten c_{ij} und die Abschirmungen α_{ij} sind dann die eigentlichen Variationsparameter, die durch die Minimalisierung der Energie ε von Gl. (2.3) bestimmt werden.

Für den Ionenanteil in Gl. (3.2) beschränken wir uns hier auf die explizite Mitnahme der acht nächsten Nachbarn (4 Alkalien, 4 Halogene, s. Abb. 1). D.h. aus Symmetriegründen sind nur noch Orbitale mit m=o mitzunehmen. Ihre Anzahl sei N^o_μ bzw. N^o_ν am μ-ten bzw. ν-ten Ion.

Mit den genannten Ansätzen wird Gl. (3.2) zu

(5.3)

$$\Psi_{oA} = U \Big[u_H \sum_{i=1}^{S} \sum_{j=1}^{t} c_{ij} \frac{(2\alpha_{ij})^{n_{ij}+1/2}}{[(2n_{ij})!]^{1/2}} r^{n_{ij}-1} e^{-\alpha_{ij} r} y_i - \sum_{\mu=1}^{8} \sum_{k=1}^{N^o_\mu} \sum_{\nu=1}^{8} \sum_{l=1}^{N^o_\nu} A^{\nu l}_{\mu k} O^H_{\mu k} \varphi_{\nu l} \Big]$$

mit

$$U = \Big[1 - \sum_{\mu,k,\nu,l} A^{\nu l}_{\mu k} O^H_{\mu k} O^H_{\nu l} \Big]^{-1/2}$$

und

$$u_H = \langle \varphi_H | \varphi_H \rangle^{-1/2} .$$

§ 6 Grundzustandsenergie

Durch Einsetzen von Gl. (3.2) in Gl. (2.3) erhält man (Bezeichnungen wie in Gl. (2.3) und (3.2))

(6.1)
$$\begin{aligned}
\varepsilon = u^2 \Big\{ & \langle \psi_H | T | \psi_H \rangle - \sum_{\rho=0}^{M} \langle \psi_H | K_\rho | \psi_H \rangle + \\
& \sum_{\lambda=1}^{M} \sum_{i=1}^{N_\lambda} \left(2 [\psi_H \psi_{\lambda i} | g_{12} | \psi_H \psi_{\lambda i}] - [\psi_H \psi_{\lambda i} | g_{12} | \psi_{\lambda i} \psi_H] \right) - \\
& 2 \sum_{\mu=1}^{8} \sum_{k=1}^{N_\mu^0} \sum_{\nu=1}^{8} \sum_{j=1}^{N_\nu^0} A_{\mu k}^{\nu j} O_{\mu k}^{H} \Big\{ \langle \psi | T | \psi_{\nu j} \rangle - \sum_{\rho=0}^{M} \langle \psi_H | K_\rho | \psi_{\nu j} \rangle + \\
& \sum_{\lambda=1}^{M} \sum_{i=1}^{N_\lambda} \left(2 [\psi_H \psi_{\lambda i} | g_{12} | \psi_{\nu j} \psi_{\lambda i}] - [\psi_H \psi_{\lambda i} | g_{12} | \psi_{\lambda i} \psi_{\nu j}] \right) \Big\} + \\
& \sum_{\mu=1}^{8} \sum_{k=1}^{N_\mu^0} \sum_{\nu=1}^{8} \sum_{j=1}^{N_\nu^0} \sum_{\mu'=1}^{8} \sum_{k'=1}^{N_{\mu'}^0} \sum_{\nu'=1}^{8} \sum_{j'=1}^{N_{\nu'}^0} A_{\mu k}^{\nu j} O_{\mu k}^{H} A_{\mu' k'}^{\nu' j'} O_{\mu' k'}^{H} \cdot \\
& \Big(\langle \psi_{\nu' j'} | T | \psi_{\nu j} \rangle - \sum_{\rho=0}^{M} \langle \psi_{\nu' j'} | K_\rho | \psi_{\nu j} \rangle + \\
& \sum_{\lambda=1}^{M} \sum_{i=1}^{N_\lambda} \left(2 [\psi_{\nu' j'} \psi_{\lambda i} | g_{12} | \psi_{\nu j} \psi_{\lambda i}] - [\psi_{\nu' j'} \psi_{\lambda i} | g_{12} | \psi_{\lambda i} \psi_{\nu j}] \right) \Big) \Big\} \\
= u^2 \{ & S_1 + S_2 + S_3 \} .
\end{aligned}$$

Gleichung (6.1) besteht aus drei Hauptermen. Der erste enthält die Wechselwirkung des Wasserstoffanteils von Gl. (3.2) mit dem Kristall. Der zweite und dritte Term rührt vom Ionenanteil in Gl. (3.2) her. Die in Gl. (6.1) vorkommenden Einteilchenfunktionen $\psi_{\lambda i}$ sind Zustände, die durch Löwdin-Orthogonalisierung [5] aus den Bahnen von freien Ionenfunktionen gewonnen werden.

Es gilt (s. Anhang A1)

(6.2) $\psi_{\lambda i} = \sum_{\rho=1}^{M} \sum_{l=1}^{N_\rho} \varphi_{\rho l} B_{\rho l}^{\lambda i}$ und $\psi_{\lambda i}^{*} = \sum_{\eta=1}^{M} \sum_{s=1}^{N_\eta} B_{\lambda i}^{\eta s} \varphi_{\eta s}^{*}$.

Von Bedeutung sind nun Ausdrücke von der Art $\sum_{\lambda,i} \psi^*_{\lambda i} \psi_{\lambda i}$, die durch Vertauschen der Summationen über λ und i mit den Integrationen in den Coulomb- und Austauschintegralen von Gl. (6.1) entstehen. Da es sich um endliche Summationen handelt, ist diese Vertauschung erlaubt. Man erhält wegen Gln. (6.2) und (3.2)

$$(6.3) \quad \sum_{\lambda=1}^{M} \sum_{i=1}^{N_\lambda} \psi^*_{\lambda i} \psi_{\lambda i} = \sum_{\varrho=1}^{M} \sum_{l=1}^{N_\varrho} \sum_{\eta=1}^{M} \sum_{j=1}^{N_\eta} \sum_{\lambda=1}^{M} \sum_{i=1}^{N_\lambda} B_{\lambda i}^{\eta j} B_{\varrho l}^{\lambda i} \varphi^*_{\eta j} \varphi_{\varrho l}$$

$$= \sum_{\varrho=1}^{M} \sum_{l=1}^{N_\varrho} \sum_{\eta=1}^{M} \sum_{j=1}^{N_\eta} A_{\varrho l}^{\eta j} \varphi^*_{\eta j} \varphi_{\varrho l} \, .$$

Dieser Ausdruck ist in Gl. (6.1) für die (λ, i)-Summen einzusetzen, führt aber dabei u.a. zu s.g. Drei- und Vierzentrencoulomb- bzw. austauschintegralen (d.h. $\varrho \neq \eta \neq \nu \neq \nu'$), die man selbst mit den heute vorhandenen Rechenmaschinen praktisch kaum auswerten kann. Als Einzelintegrale sind sie bestimmt klein verglichen mit Ein- bzw. Zweizentrenintegralen. Aufsummiert könnten sie auf Grund ihrer großen Zahl jedoch durchaus Bedeutung erlangen. Aber wegen der beachtlichen praktischen Schwierigkeiten, solche Integrale explizit zu berücksichtigen, beruhigt man sich im allgemeinen in der Festkörperphysik und Quantenchemie mit der Hoffnung, daß ihr Einfluß vernachlässigbar sei. Ähnliches soll hier auch geschehen. Sie werden nur insoweit berücksichtigt, wie sie in einer Punkt-Ionen-Approximation des Kristalls enthalten sind.

Im vorliegenden Fall kommt weiter hinzu, daß die inverse Überlappungsmatrix A der Ionenbahnen (s. Gl. (3.2)) - wie die explizite Berechnung zeigt - in der Hauptdiagonalen Elemente stehen hat, die praktisch gleich Eins sind. Die größten Nebendiagonalelemente dagegen haben eine Größenordnung von 10^{-2}. Die meisten Außerdiagonalelemente sind sogar noch kleiner. Es werden darum nur die Hauptdiagonalelemente in Gl. (6.3) mitgenommen, d.h. Terme mit $\varrho = \eta$ und j = l. Man erhält

$$\sum_{\lambda=1}^{M} \sum_{i=1}^{N_\lambda} \psi^*_{\lambda i} \psi_{\lambda i} \approx \sum_{\varrho=1}^{M} \sum_{l=1}^{N_\varrho} \varphi^*_{\varrho l} \varphi_{\varrho l} \, .$$

Gleichung (6.4) ist nun in Gl. (6.1) eingesetzt zu denken. Aber auch dieser Ausdruck für ε ist für eine numerische Behandlung noch zu kompliziert. Es müssen darum weitere vereinfachende Annahmen gemacht werden. So bietet sich eine Einschränkung der Summen über λ an, die die explizite Berücksichtigung der Ladungsverteilung der Kristall-Ionen angibt. Diese ist gerade in den Coulomb- bzw. Austauschintegralen erfaßt. Die λ-Summen sollen nur über die nächsten Nachbarn des Wasserstoffatoms laufen. Ein Punkt-Ionen-Gitter dient als Approximation für den Rest des Kristalls.

Damit wird S_1 aus Gl. (6.1) zu

(6.5)

$$S_1 = \langle \varphi_H | T | \varphi_H \rangle - \sum_{\rho=1}^{8} \langle \varphi_H | K_\rho | \varphi_H \rangle +$$

$$\sum_{\lambda=1}^{8} \sum_{i=1}^{N_\lambda} \left(2 [\varphi_H \varphi_{\lambda i} | g_{12} | \varphi_H \varphi_{\lambda i}] - [\varphi_H \varphi_{\lambda i} | g_{12} | \varphi_{\lambda i} \varphi_H] \right) +$$

$$\sum_{\rho=9}^{M} \langle \varphi_H | K_\rho | \varphi_H \rangle ,$$

wobei in K_ρ $(\rho \geq 9)$ die effektive Kernladung $Z_\rho = \pm 1$ einzusetzen ist, und zwar in Abhängigkeit davon, ob es sich um ein positives oder negativen Ion handelt. In der praktischen Rechnung werden die Punkt-Ionen bis einschließlich drittnächsten Nachbarn mitgenommen.

Man kann S_2 vereinfachen, wenn beachtet wird, daß die $\varphi_{\nu j}$ Lösungen der HF-Gleichung freier Ionen zur Energie $\varepsilon_{\nu j}$ sind, gemäß der Gleichung

$$(T - K_\nu) \varphi_{\nu j} + \sum_{i=1}^{N_\nu} \left(2 \varphi_{\nu j} \int d\tau \, \varphi_{\nu i}^* g_{12} \varphi_{\nu i} - \varphi_{\nu i} \int d\tau \, \varphi_{\nu i}^* g_{12} \varphi_{\nu j} \right) = \varepsilon_{\nu j} \varphi_{\nu j}$$

Die Einteilchenenergien $\varepsilon_{\nu j}$ werden durch den Einbau des Ions in den Kristall bestimmt verändert. Als erste Korrektur bietet sich die Madelungenergie $\pm \alpha_M / R_0$ an (α_M = Madelungkonstante[20] für einen Kristall mit NaCl-Struktur, R_0 = Abstand nächster Nachbarn).

Die Madelungenergie ist die Energie einer Punktladung im Felde von Punktladungen mit der Struktur des Kristalls. Sie ist positiv bzw. negativ, je nachdem ob als Aufpunkt ein positives oder negatives Ion vorliegt.

Es wird nun angenommen, daß damit der größte Teil der Coulombwechselwirkung der Alkalihalogenidkristall-Ionen untereinander erfaßt ist; d.h. aber, daß alle Energieniveaus zu ersetzen sind durch

$$\varepsilon'_{\gamma j} = \varepsilon_{\gamma j} \pm \frac{\alpha_H}{R_0} .$$

Der Näherungsausdruck für S_2 lautet damit

$$(6.6)\quad S_2 = -2 \sum_{\mu,k,\gamma,j} A_{\mu k}^{\gamma j}\, O_{\mu k}^{H} \left\{ \varepsilon'_{\gamma j} \langle \varphi_H | \varphi_{\gamma j} \rangle - \langle \varphi_H | K_0 | \varphi_{\gamma j} \rangle \right\} .$$

Die gleichen Annahmen werden auch zur Vereinfachung von S_3 gemacht. Nur ist hier noch zu beachten, daß man auf verschiedene Weise Zweizentrenintegrale erhalten kann:

1. für $\gamma = \gamma' = \lambda$,
2. für $\gamma = \lambda \neq \gamma'$ und
3. für $\gamma' = \lambda \neq \gamma$.

Wieder ist die Einsetzung der Einteilchenenergien $\varepsilon'_{\gamma j}$ möglich, und zwar erhält man

1. für $\gamma = \gamma' = \lambda$: $\varepsilon'_{\gamma j} - \langle \varphi_{\gamma j'} | K_0 | \varphi_{\gamma j} \rangle$,
2. für $\gamma = \lambda \neq \gamma'$: $\varepsilon'_{\gamma j} \langle \varphi_{\gamma' j'} | \varphi_{\gamma j} \rangle$ und
3. für $\gamma' = \lambda \neq \gamma$: $\varepsilon'_{\gamma' j'} \langle \varphi_{\gamma' j'} | \varphi_{\gamma j} \rangle - \langle \varphi_{\gamma' j'} | T | \varphi_{\gamma j} \rangle$.

Um die einfachen Ausdrücke für $\gamma = \lambda \neq \gamma'$ und $\gamma' = \lambda \neq \gamma$ zu erhalten, ist in S_3 der Term

$$\langle \varphi_{\gamma' j'} | T | \varphi_{\gamma j} \rangle = \langle \varphi_{\gamma' j'} | T + T - T | \varphi_{\gamma j} \rangle$$

gesetzt worden. Damit kann man in allen angeführten Fällen immer den HF-Hamiltonoperator eines freien Ions aus den Summationen über λ,

und i in analoger Weise wie bei der Vereinfachung von S_2 abspalten. Man hat schließlich für S_3

$$(6.7)\quad S_3 = \sum_{\mu,k,\nu,j,\mu',k',\nu',j'} A^{\nu j}_{\mu k}\, O^H_{\mu k}\, A^{\nu' j'}_{\mu' k'}\, O^H_{\mu' k'} \Big\{ \left[\varepsilon'_{\nu j} - \langle \psi_{\nu j'} | K_0 | \psi_{\nu j} \rangle \right] \delta_{\nu\nu'}$$

$$+ (1 - \delta_{\nu\nu'}) \left[(\varepsilon'_{\nu j} + \varepsilon'_{\nu' j'}) \langle \psi_{\nu' j'} | \psi_{\nu j} \rangle - \langle \psi_{\nu' j'} | T | \psi_{\nu j} \rangle \right] \Big\} .$$

Die Gln. (6.5), (6.6) und (6.7) führen damit zu der folgenden Form für ε .

$$(6.8)\quad \varepsilon = u^2 \Big\{ \langle \psi_H | T | \psi_H \rangle - \sum_{\rho=0}^{8} \langle \psi_H | K_\rho | \psi_H \rangle +$$

$$\sum_{\lambda=1}^{8} \sum_{i=1}^{N_\lambda} \left(2 \left[\psi_H \psi_{\lambda i} | g_{12} | \psi_H \psi_{\lambda i} \right] - \left[\psi_H \psi_{\lambda i} | g_{12} | \psi_{\lambda i} \psi_H \right] \right) +$$

$$\sum_{\rho=9}^{M} \langle \psi_H | K_\rho | \psi_H \rangle + \sum_{\mu=1}^{8} \sum_{k=1}^{N_\mu^0} \sum_{\nu=1}^{8} \sum_{j=1}^{N_\nu^0} A^{\nu j}_{\mu k}\, O^H_{\mu k} \Big\{ \sum_{\mu'=1}^{8} \sum_{k'=1}^{N_{\mu'}^0} \sum_{\nu'=1}^{8} \sum_{j'=1}^{N_{\nu'}^0} A^{\nu' j'}_{\mu' k'} \cdot$$

$$O^H_{\mu' k'} \Big(\left[\varepsilon'_{\nu j} - \langle \psi_{\nu j'} | K_0 | \psi_{\nu j} \rangle \right] \delta_{\nu\nu'} + (1 - \delta_{\nu\nu'}) \left[(\varepsilon'_{\nu j} + \varepsilon'_{\nu' j'}) \langle \psi_{\nu' j'} | \psi_{\nu j} \rangle \right.$$

$$\left. - \langle \psi_{\nu' j'} | T | \psi_{\nu j} \rangle \right] \Big) - 2 \left(\varepsilon'_{\nu j} \langle \psi_H | \psi_{\nu j} \rangle - \langle \psi_H | K_0 | \psi_{\nu j} \rangle \right) \Big\} \Big\}$$

mit

$$u = \left[1 - \sum_{\mu=1}^{8} \sum_{k=1}^{N_\mu^0} \sum_{\nu=1}^{8} \sum_{l=1}^{N_\nu^0} A^{\nu l}_{\mu k}\, O^H_{\mu k}\, O^H_{\nu l} \right]^{-1/2} .$$

Wird nun noch der Ausdruck (5.1) für ψ_H eingesetzt, so hat man ε als Funktion der Variationsparameter.

§ 7 Variationsrechnung

Unter Variationsrechnung wird im folgenden verstanden, daß man nach Wahl der Funktionsform für φ_H (s. Gln. (5.1) und (5.2)) die Energie $\mathcal{E}$ in Abhängigkeit der Parameter von φ_H minimalisiert und damit die beste Approximation nach den Schrödingerschen Variationsprinzip [21] an die wahre Wellenfunktion in der vorgewählten Form erreicht. Dies läßt sich analytisch nicht mehr durchführen, sondern muß numerisch geschehen, insbesondere wegen der vielen oft nur recht umständlich zu handhabenden Mehrzentrenintegrale. (Darunter versteht man Integrale, deren Integrand aus mehreren Teilen besteht, die jedoch in verschiedenen Koordinatensystemen erklärt sind.)

Zunächst sind also alle in Gl. (6.8) vorkommenden Matrixelemente als Funktion der Variationsparameter in φ_H auszudrucken. Die Erwartungswerte des Wasserstoffhamiltonoperators sind im Anhang A2 aufgeschrieben. Matrixelemente, die eine Verknüpfung zwischen und den Ionenfunktionen $\varphi_{\nu j}$ bzw. Ionenoperatoren K_ν ($\nu \neq 0$) oder zwischen $\varphi_{\nu j}$ und K_0 herstellen, sind s.g. Zweizentrenintegrale. Sie lassen sich meist nach einer Transformation auf elliptische Koordinaten geschlossen darstellen [22] (s. Anhang A3). Drei- und Vierzentrenintegrale werden, wie oben schon erwähnt, vernachlässigt. Die schwierigsten Zweizentrenintegrale sind die Coulomb- und Austauschintegrale. Sie erfordern nämlich eine zweidimensionale numerische Integration, die natürlich recht aufwendig ist. Dies um so mehr, als die Integration innerhalb einer Variationsrechnung fortwährend wiederholt werden muß.

Nun sind aber die Austauschintegrale höchstens gleich [13], meist aber erheblich kleiner als die analogen Coulombintegrale. Sie werden darum im folgenden entweder ganz vernachlässigt oder aber nur sehr pauschal berücksichtigt. Ihre Wirkung liegt in einer Verminderung der Coulombrepulsion zweier Ladungsverteilungen.

Es ist nun zu diskutieren, warum eine der beiden üblichen Näherungen für das Austauschintegral, nämlich nach Slater [23] oder Mulliken [24], nicht angewendet wird. In der Approximation

nach Slater wird ein s.g. Austauschpotential V_{ex} eingeführt mit der Eigenschaft

$$V_{ex} \sim \rho^{1/3}$$

wobei $\rho(\vec{r})$ die Dichte aller Elektronen an der Stelle $\vec{r}$ ist. Dies würde aber umfangreiche und Rechenzeit raubende Transformationen für die Berechnung der Dichte ρ an einer Stelle $\vec{r}$ erfordern; denn die Elektronenfunktionen sind hier in neun (s. Abb. 1) verschiedenen Koordinatensystemen beschrieben. Außerdem überschätzt die Slaternäherung den Austauscheffekt für schwach überlappende Funktionen [25]. Dieser Fall liegt aber gerade hier vor.

Nach Mulliken wäre zu schreiben:

$$A = [\psi\chi|g_{12}|\chi\psi] = \frac{1}{4}\langle\chi|\psi\rangle^2 \{[\psi\psi|g_{12}|\psi\psi] + [\chi\chi|g_{12}|\chi\chi] + 2[\psi\chi|g_{12}|\psi\chi]\}.$$

D.h. der Austausch wird dargestellt als Summe von Ein- und Zweizentrencoulombintegralen, multipliziert mit einem Überlappungsintegral. Die Näherung sichert durch die explizite Mitnahme des Überlapps das richtige asymptotische Verhalten, denn der Austausch verschwindet, wenn die Überlappung der Elektronenbahnen Null wird.

Bei dieser Approximation müssen jedoch drei Coulomb- und ein Überlappungsintegral berechnet werden, was ebenfalls aufwendig ist.

Da hier aber nur die Absicht besteht, einen Eindruck von der Bedeutung des Austauschs für die HFS-Konstanten zu erhalten, wird eine numerisch einfache und nur pauschale Berücksichtigung des Austauschintegrals gewählt. Dazu wird folgender Zusammenhang von Coulombintegral C und zugehörigem Austauschintegral A postuliert:

(7.1) $$A = f \cdot C$$

wobei f ein freier Parameter ist, der aber in der Größenordnung von 10^{-1} bis 10^{-2} liegen sollte.

Bezüglich des Abstandes vom Wasserstoff auf dem Zwischengitterplatz (s. Abb. 1) sind sowohl die Alkali- wie die Halogen-Ionen gleichberechtigt nächste Nachbarn. Die Coulombwechselwirkung und die Überlappung mit dem Wasserstoff wird sicher stark beeinflußt durch die verschiedene räumliche Ausdehnung der Ionen. Man müßte also in Gl. (7.1) zwei Parameter f_H (für Halogene) und f_A (für Alkalien) einführen und erhielte die Beziehungen

$$A_H = f_H \, C_H \qquad \text{und} \qquad A_A = f_A \cdot C_A$$

Nun besitzen geringer ausgedehnte Ionen sicher kleinere Überlapp- und auch kleinere Austauschintegrale als größere Ionen. Ein Maß für die Ausdehnung eines Ions sind die Ionenradien [26].

Tabelle 2

	Ionenradius (Å)
Cl^-	1.81
K^+	1.33
Na^+	0.95

Wie man sieht, haben die positiven Ionen den kleineren Ionenradius.

Es gilt also

(7.2) $$A_A < A_H$$

für die betrachteten Ionen.

Wegen Gl. (7.2) wird daher noch folgende Relation zwischen f_H und f_A angenommen:

(7.3) $$f_A = f_H \cdot \left(\frac{R_A}{R_H} \right)^3 ,$$

wenn R_A bzw. R_H die Ionenradien des Alkali- bzw. Halogen-Ions sind. Die dritte Potenz des Radienverhältnisses wird gewählt, da ein Volumeneffekt der betrachteten Ionen beschrieben werden soll. Man hat also wegen Gl. (7.3) wieder nur einen freien Parameter, nämlich f_H.

Besonders bedeutungsvoll für die Variationsrechnung mit Hilfe einer Rechenmaschine ist die Auswahl eines geeigneten mathematischen Verfahrens, das ein lokales Minimum in einem n-dimensionalen Parameterraum zu finden erlaubt. Die gewählte Prozedur sollte mit möglichst wenigen Schritten zu einem Minimum hinführen (kurze Rechenzeit), dabei aber völlig automatisch die Größe der Schrittweiten bestimmen, um die sich die einzelnen Variationsparameter ändern. Schließlich muß das Verfahren numerisch stabil sein, d.h. unter Berücksichtigung der endlichen Genauigkeit einer Rechenmaschine noch eine eindeutige Aussage erlauben.

Das normale Gradientenverfahren hat zwar die Eigenschaft, direkt auf ein lokales Minimum hinzuführen. Doch versagen solche Programme oft in der Nähe des Minimums, da hier der Gradient gegen Null geht und man wegen der endlichen Stellenzahl der Maschine einen großen Verlust an Rechengenauigkeit hat, insbesondere wenn der Gradient noch numerisch gewonnen werden muß. Es kommt zu Schwingungen um die Minimallage, so daß das Minimum nicht eindeutig festzulegen ist. Diese Tendenz wird umso stärker sein, je flacher das betrachtete Gebiet ist. Gerade die hier zu untersuchenden Energiehyperflächen ändern sich aber nur schwach in Abhängigkeit von den Parametern der Wellenfunktionen. Es hat sich gezeigt, daß etwa mit der Variation der Energie $\mathcal{E}$ (s. Gl. (6.8)) in der vierten Stelle nach dem Komma sich die Funktionsparameter noch in der zweiten bis dritten Stelle ändern. Andererseits beeinflussen diese Stellen aber noch deutlich die Endergebnisse. Daraus ergibt sich die Forderung nach einer eindeutigen Bestimmung des Minimums auf mindestens vier Stellen nach dem Komma.

Hier ist nun der Algorithmus von Fletcher und Powell [27] angewendet worden. Dieser besitzt die Vorteile des Gradientenverfahrens, nämlich direkte Ansteuerung einer Minimalstelle, vermeidet aber die eventuellen numerischen Instabilitäten in der Nähe eines Minimums. Mit Hilfe der Matrix der zweiten Ableitungen nach den Variationsparametern der zu minimalisierenden Funktion wird eine Richtung $\vec{s}$ bestimmt, die anfangs mit der negativen Gradientenrichtung übereinstimmt, nach einigen Zwischenschritten jedoch nur noch eine Komponente in dieser Richtung hat. Dafür bleibt aber $\vec{s}$ auch am Extremalpunkt numerisch wohldefiniert.

Die Matrix der zweiten Ableitungen wird durch ein systematisches Approximationsverfahren aus den während der Rechnung gewonnenen Gradienten und Funktionswerten hergeleitet.

§ 8 Ergebnisse

Bevor die gewonnenen Ergebnisse aufgeschrieben werden, seien noch einmal alle Näherungen und Annahmen zusammengestellt, die zu der Herleitung der Resultate benutzt worden sind.

1. Der Alkalihalogenidkristall wird näherungsweise durch Lösungen der HF-Gleichungen beschrieben (§ 2).
2. Die Lösungen der HF-Gleichungen werden durch orthogonalisierte freie Ionenzustände approximiert (§ 2).
3. Die HF- Funktionen auch des durch den eingebauten Wasserstoff gestörten Kristalls werden durch orthogonalisierte freie Ionenzustände approximiert (§ 2, § 6).
4. Die Wechselwirkung der eingebauten Wasserstoffatome untereinander wird vernachlässigt (§ 2).
5. Die Symmetrie des Grundzustandes des U_2-Zentrums wird als Γ_1 angenommen (§ 4).
6. Terme in der Kugelfunktionsentwicklung von φ_H werden nur bis maximal $l = 4$ mitgenommen (§ 4).
7. Eine Linearkombination von zwei Slaterfunktionen ($t = 2$, s. Gl. (5.2.)) approximiert den zu einer bestimmten Winkelabhängigkeit gehörenden Radialteil von φ_H (§ 5)
8. Drei- und Vierzentrenintegrale werden vernachlässigt (§ 6).
9. Es wird nur die Ladungsverteilung der nächsten Nachbarn explizit berücksichtigt (§ 6).
10. Die Einteilchenenergien $\varepsilon_{\nu j}$ der HF-Zustände werden beim Einbau in den Kristall nur um die Madelungenergie korrigiert (§ 6).
11. Das Austauschintegral wird als klein verglichen mit dem zugehörigen Coulombintegral angesehen; sie werden als proportional zueinander (s. Gl. (7.1)) angenommen (§ 7).
12. Die Beziehung von Austauschintegralen des Wasserstoffs mit Alkali- bzw. Halogen-Ionen wird als allein durch die dritte Potenz der Ionenradien bestimmt angesehen (s. Gl. (7.3)), (§ 7).

Zuerst werden die benutzten Eingabeparameter aufgeführt. Es sind:

1. der Abstand nächster Nachbarn R_o in atomaren Einheiten (a.E.) bei 20^oK[28]: R_o(NaCl) = 5.28 und R_o(KCl) = 5.90 und
2. die Kernmomente[29] μ und Kernspins I der betrachteten Ionen.

$\mu_I = \mu_K \cdot \mu_N$

Tabelle 3:

Ion	Kernmoment μ_K	Kernspin I	Häufigkeit (%)	Mittelwert μ_K
P	2.792	1/2	99.98	2.792
Cl^-_{35}	0.822	3/2	75.53	0.788
Cl^-_{37}	0.684	3/2	24.47	
K^+_{39}	0.391	3/2	93.10	0.379
K^+_{41}	0.215	3/2	6.88	
Na^+_{23}	2.217	3/2	100.	2.217

Da in den ENDOR-Messungen[3] für KCl die Wechselwirkung mit den einzelnen Isotopen aufgelöst ist, wird dies auch in der Rechnung berücksichtigt. In NaCl, für das nur ESR-Daten[2] mit unaufgelöster Wechselwirkung vorliegen, wird dagegen mit einem Wert für das Kernmoment gerechnet, der sich aus einer Mittelung über das natürliche Isotopengemisch ergibt.

Die Variationsrechnung zur Bestimmung von Ψ_{01} (s. Gln.(3.2),(6.8)) ist mit verschiedenen Ansätzen für den Wasserstoffanteil Ψ_H (s. Gl. (5.2)) und verschiedener Wahl des Austauschparameters f_H (s. Gln. (7.1), (7.3)) durchgeführt worden. Die isotropen HFS-Konstanten (s. § 1) sind dann mit der so bestimmten Wellenfunktion des U_2-Zentrums ausgerechnet worden. Die Endformel für die isotrope HFS-Konstante des ϱ -ten Ions $a(\varrho)$ folgt aus Gln.(1.3) und (1.4), wenn für die Einteilchenzustände in der Slaterdeterminanten Φ (s. Gl. (2.2) die orthogonalisierten freien Ionenfunktionen $\Psi_{\lambda i}$ (s. Gl. (6.2)) und das berechnete Ψ_{01} (s. Gl.(3.2)) eingesetzt werden

und beachnet wird, daß die Summe über die Spins aller Elektronen einer abgeschlossenen Schale, die auch durch die Löwdin - Orthogonalisierung nicht zerstört wird[5], verschwindet.
Man erhält

$$a(\varrho) = -\frac{8\pi}{3} g\, g_{I\varrho} \mu_B \mu_N \, |\Psi_{01}(\vec{R}_\varrho)|^2$$

wobei

g den -Faktor des U_2-Zentrenelektrons,
$g_{I\varrho} = \mu_k / I_\varrho$ den g-Faktor des ϱ-ten Kerns
μ_B das Bohrsche Magneton,
μ_N das Kernmagneton und
I_ϱ den Betrag des ϱ-ten Kernspins bedeuten.

Die Form eines Ansatzes für φ_H wird im folgenden kurz charakterisiert durch die Angabe der Winkelabhängigkeit s für l = 0, f für l = 3 und g für l = 4 (s. Gl. (5.2)) und der "Hauptquantenzahlen" n_{ij} der zugehörigen Radialteile. In den Tabellen 4,5 und 6 sind die Ergebnisse für NaCl und KCl zusammengestellt. Der Zustand minimaler Energie wird durch die angegebenen Variationsparameter, nämlich die Abschirmkonstanten α und die Einmischkoeffizienten c , beschrieben. Es sind die unnormierten Funktionen angegeben. Da die Parameter über die Norm des Zustandes zusammenhängen, kann man einen frei wählen. Der Einmischkoeffizient c_{1s} der 1s-Funktion in φ_H wird darum fest Eins gesetzt.

Ergebnisse, die mit einem Punkt-Ionen-Modell des Kristalls gewonnen werden, enthält Tabelle 4. Die isotropen HFS-Konstanten sind hier einmal mit nachträgleicher Orthogonalisierung, auch der Ionen untereinander, im anderen Fall aber direkt mit der gefundenen Funktion minimaler Energie berechnet worden. Die Tabellen 5 und 6 dagegen enthalten Resultate, die die Ladungsverteilung der Elektronen der nächsten Nachbarn berücksichtigen. Die Abhängigkeit der isotropen HFS-Konstanten von dem Austauschparameter f_H ist nochmals in den

Abb. 3 und 4 dargestellt. Die angegebenen Energien ε' (in atomaren Einheiten) der Minima sind relativ zur Grundzustandsenergie des freien Wasserstoffs ε_H = -0.5 a.E. angegeben, d.h.

$$\varepsilon = \varepsilon' + \varepsilon_H .$$

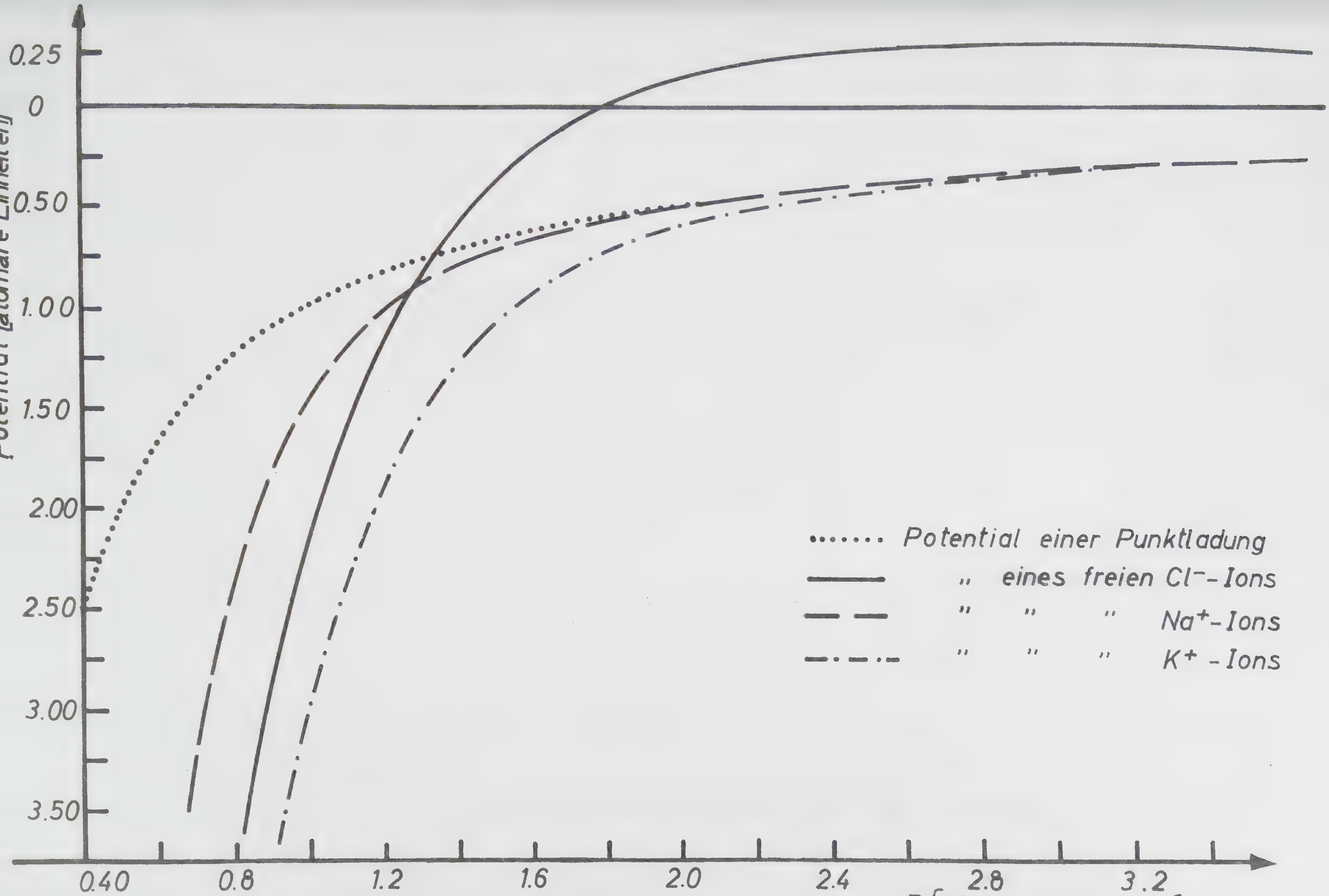


Abb.2: Potential eines Alkali-bzw. Halogenions

Tabelle 4

Ergebnisse einer Punkt-Ionen-Modell-Rechnung für KCl

		Variationsergebisse			Isotrope HFS-Konstanten (Gauss)			
Ansatz	f_H(%)	Parameter		Energie(a.E.)	a(P)	$a(Cl^-)$	$a(K^+)$	$a(K^+)/a(Cl^-)$
1s+4f+5g*	-	$\alpha_{1s}=0.982$ $\alpha_{4f}=0.976$ $\alpha_{5g}=0.993$	$c_{1s}=1.000$ $c_{4f}=0.102$ $c_{5g}=-0.025$	-0.00339	538	3.36	1.38	1:2.4
1s+4f+5g**	-	$\alpha_{1s}=0.982$ $\alpha_{4f}=0.976$ $\alpha_{5g}=0.993$	$c_{1s}=1.000$ $c_{4f}=0.102$ $c_{5g}=-0.025$	-0.00339	478	$8.4*10^{-5}$	$4.7*10^{-3}$	56:1
Exp.(3)	-	-	-	-	491.4	8.48	0.35	1:24.2

*) mit Orthogonalisierung auch der Ionen untereinander **) ohne Orthogonalisierung

Tabelle 5

Zusammenstellung der Ergebnisse für NaCl

Ansatz	f_H(%)	Variationsergebnisse: Parameter		Energie(a.E.)	Isotrope HFS-Konstanten (Gauss): $a(P)$	$a(Cl^-)$	$a(K^+)$	$a(K^+)/a(Cl^-)$
1s+3s	2	α_{1s}= 0.948 α_{3s}= 1.061	c_{1s}= 1.000 c_{3s}=-0.142	-0.27368	607	7.41	0.29	1:25.6
1s+3s	2.8	α_{1s}= 0.926 α_{3s}= 0.460	c_{1s}= 1.000 c_{3s}=-0.030	-0.44714	508	11.66	1.33	1: 8.86
1s+3s	2.9	α_{1s}= 0.910 α_{3s}= 0.453	c_{1s}= 1.000 c_{3s}=-0.032	-0.46969	487	12.28	1.32	1: 8.06
1s+3s	3	α_{1s}= 0.894 α_{3s}= 0.450	c_{1s}= 1.000 c_{3s}=-0.036	-0.49248	465	12.96	1.73	1: 7.48
1s+3s+5g	2.8	α_{1s}= 1.053 α_{3s}= 1.223 α_{5g}= 1.395	c_{1s}= 1.000 c_{3s}= 0.195 c_{5g}=-0.054	-0.44917	570	13.1	2.65	1: 4.95
1s+3s+4f+5g*	2.5	α_{1s}= 0.946 α_{3s}= 0.741 α_{4f}= 0.855 α_{5g}= 1.568	c_{1s}= 1.000 c_{3s}=-0.051 c_{4f}= 0.132 c_{5g}=-0.021	-0.38799	540	7.20	4.42	1: 1.66
Exp.(2)	-	-	-	-	485.9	15.9	-	<1:10

*) Variationsrechnung nicht vollständig durchgeführt

Tabelle 6

Zusammenstellung der Ergebnisse für KCl (Werte für Cl_{35} und K_{39})

Ansatz	f_H(%)	Variationsergebnisse: Parameter		Energie(a.E.)	Isotrope HFS-Konstanten (Gauss): $a(P)$	$a(Cl^-)$	$a(K^+)$	$a(K^+)/a(Cl^-)$
1s+3s	1	α_{1s}= 0.932 α_{3s}= 1.024	c_{1s}= 1.000 c_{3s}=-0.211	-0.14587	585	2.0	0.067	1:29.8
1s+3s	2	α_{1s}= 0.986 α_{3s}= 0.630	c_{1s}= 1.000 c_{3s}=-0.041	-0.36614	559	3.78	0.324	1:11.7
1s+3s	3	α_{1s}= 1.097 α_{3s}= 1.134	c_{1s}= 1.000 c_{3s}= 0.331	-0.59991	521	8.25	1.27	1: 6.5
1s+3s+4f*	2	α_{1s}= 1.056 α_{3s}= 1.609 α_{4f}= 0.824	c_{1s}= 1.000 c_{3s}= 0.087 c_{4f}= 0.066	-0.36746	576	3.27	0.754	1: 4.35
1s+3s+4f	3	α_{1s}= 1.103 α_{3s}= 1.143 α_{4f}= 0.587	c_{1s}= 1.000 c_{3s}= 0.347 c_{4f}= 0.086	-0.60099	519	7.0	1.76	1: 3.82
1s+3s**	3	α_{1s}= 0.887 α_{3s}= 0.403	c_{1s}= 1.000 c_{3s}=-0.034	-0.59751	419	6.32	0.814	1: 7.79
Exp.(3)	-	-	-	-	491.4	8.48	0.35	1:24.2

*) Variation nicht vollständig durchgeführt wegen mangelnder Rechenkapazität

**)2. Minimum

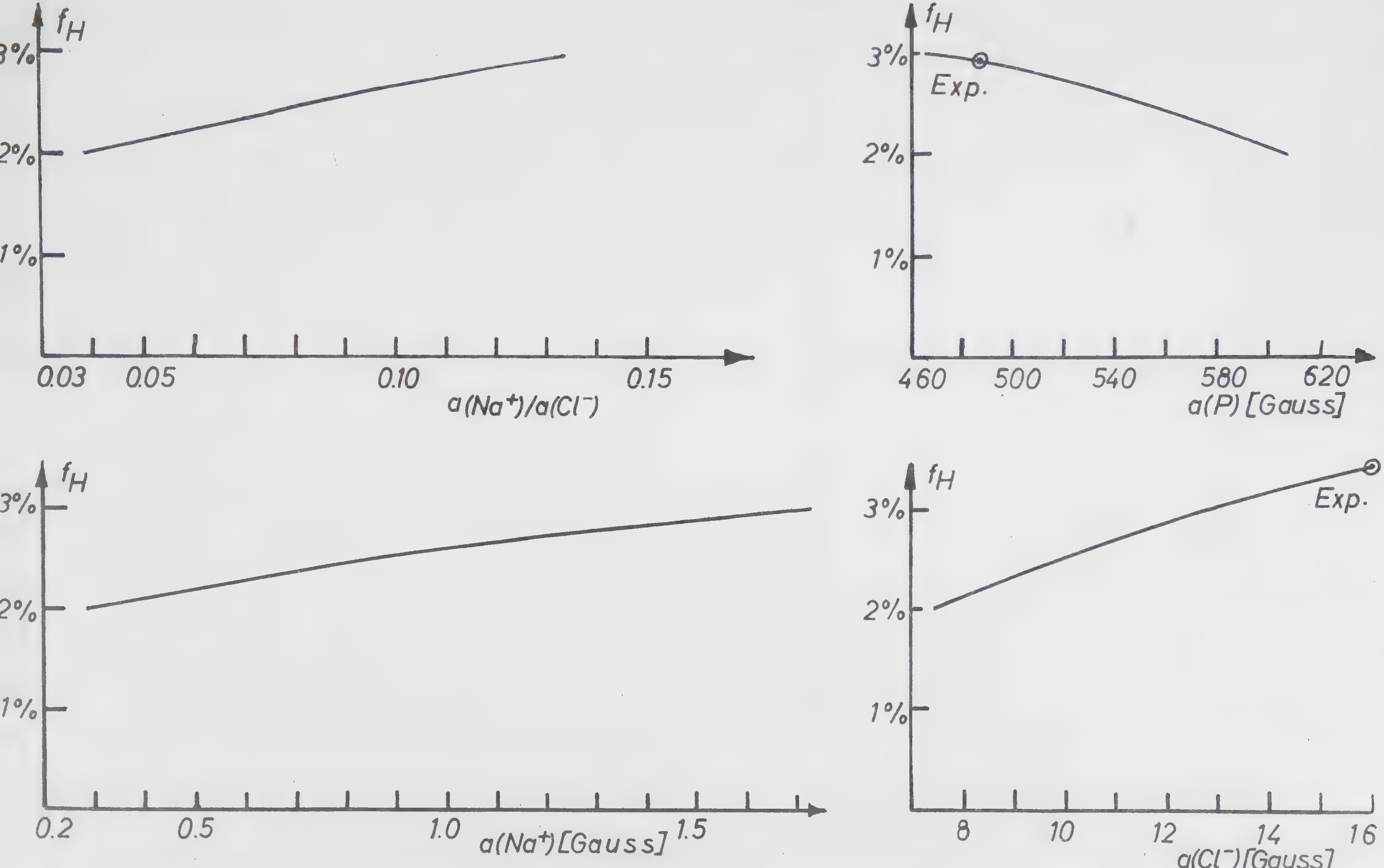


Abb.3: Abhängigkeit der isotropen HFS-Konstanten vom Austauschparameter f_H in **NaCl**

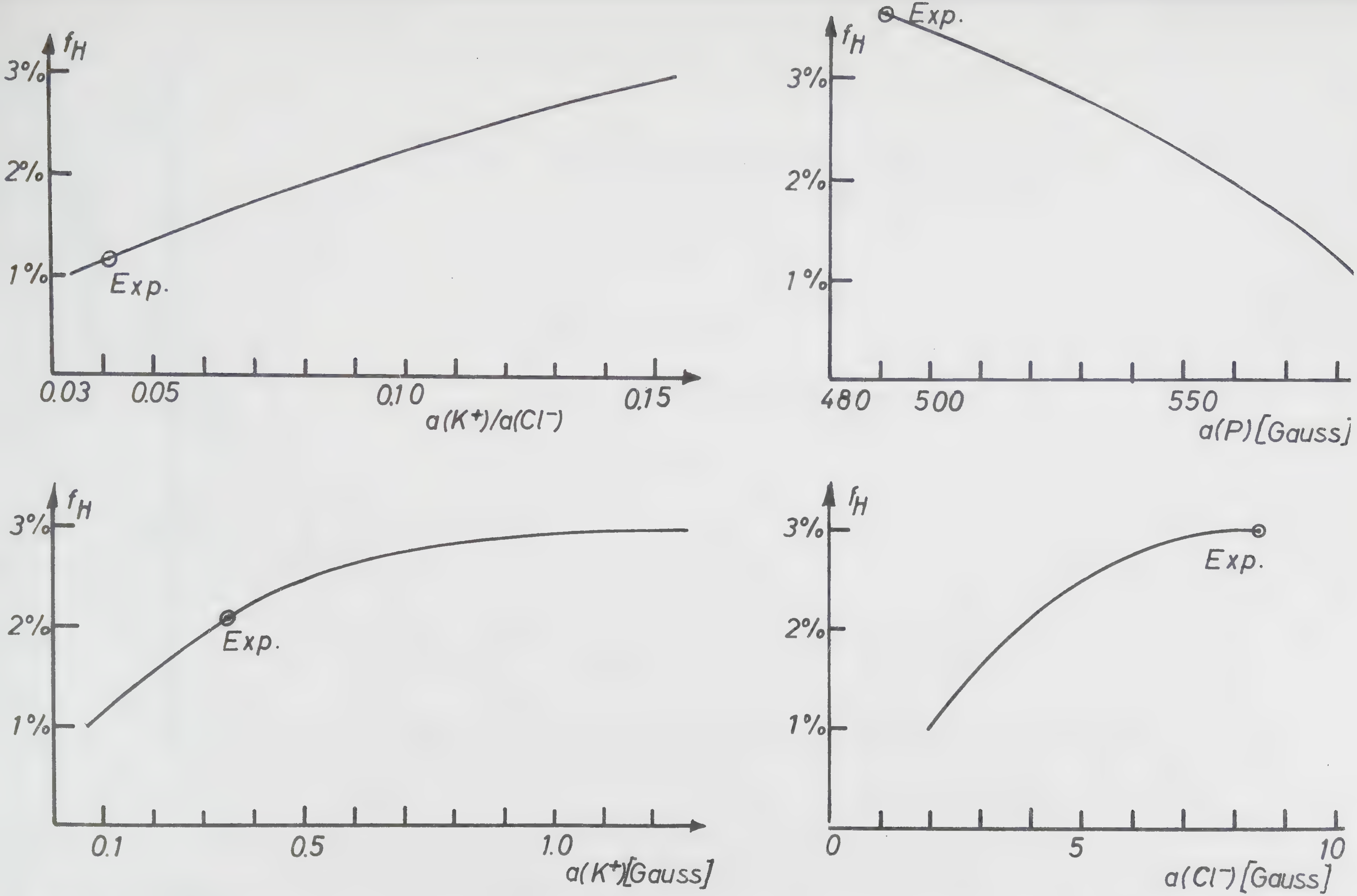


Abb.4: Abhängigkeit der isotropen HFS-Konstanten vom Austauschparameter f_H in **KCl**

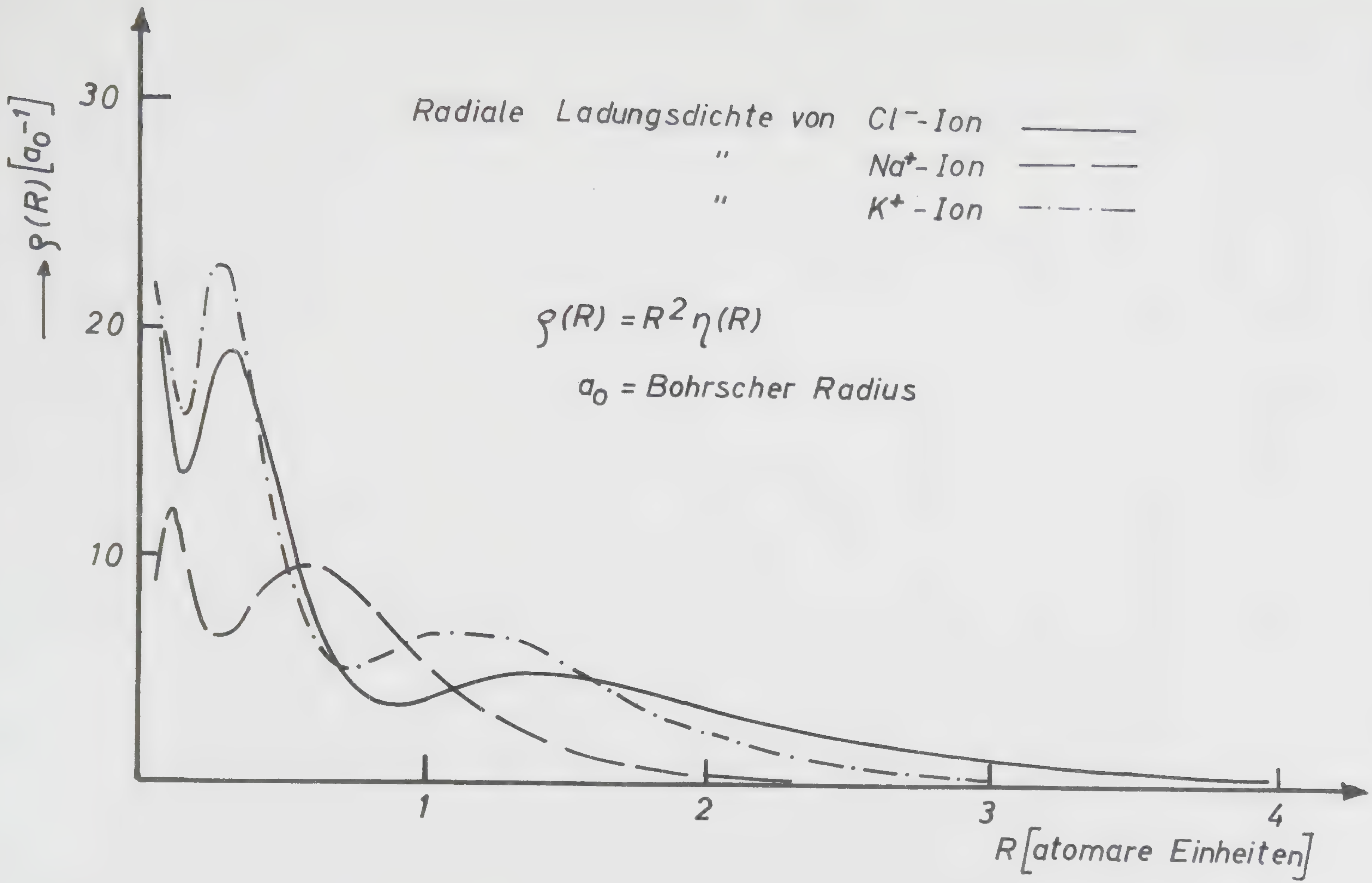

ρ(R) [a₀⁻¹]
30
20
10
Radiale Ladungsdichte von Cl⁻-Ion
" Na⁺-Ion
" K⁺-Ion
ρ(R) = R² η(R)
a₀ = Bohrscher Radius
1
2
3
4
R [atomare Einheiten]

Abb. 5

Tabelle 7

Entfernung des Maximums ($r_{max}^{Slater} = (n-1)/\alpha$; s. Gl.(5.2)) des 3s-Anteils von φ_H vom Chlor-Kern in NaCl und KCl in Abhängigkeit vom Austauschparameter f_H.

f_H(%)	r_{max} (a.E.)	Ionenradius des Cl^- (a.E.)	
2	2.693		
2.8	0.224	3.43	NaCl
2.9	0.15		
3	0.12		
1	3.158		
2	1.925	3.43	KCl
3	3.346		
3*	0.15		

*) Ergebnis für 2. Minimum in KCl

§ 9 Diskussion

Das Punkt-Ionen-Modell eines Alkalihalogenidkristalls ist durchaus in der Lage, wie Tabelle 4 zeigt, die Verminderung der Aufenthalts - wahrscheinlichkeit am Proton zu beschreiben. Doch die Absolutwerte wie auch das Verhältnis der isotropen HFS-Konstanten der Ionen werden völlig falsch. Im Gegensatz zum Experiment ergibt sich eine stärkere Wechselwirkung mit den positiven Ionen. Dies ist plausibel, denn das Elektron im Punkt-Ionen-Gitter "sieht" nur die attraktiven bzw. repulsiven Potentiale der positiven bzw. negativen Ionen. Es wird also nur von den Alkali-Ionen angezogen. Allein die - im Prinzip nicht begründbare - nachträgliche Orthogonalisierung der Wasserstoffunktion zu den Zuständen der Ionen (s.Einleitung) bringt die berechneten HFS-Konstanten in die Größenordnung der gemessenen Werte. Nun erst ergibt sich die größere Aufenthaltswahrscheinlichkeit an den Halogen-Ionen. Allein die verschiedene räumliche Ausdehnung der Ionen (s.Tab. 2) bewirkt diesen Effekt. Durch die stärkere Überlappung mit der Wasserstoffunktion sind nämlich die Zustände der negativen Ionen mit größerem Gewicht in die orthogonalisierte Funktion eingemischt. Daraus ergibt sich sofort der erhöhte Beitrag an den Ionenkernen. Allerdings liegt jetzt der Wert der Wasserstoff-hyperfeinstrukturkonstanten zu hoch. Der Beitrag zum Protonenwert wird zwar wie im nichtorthogonalisierten Zustand im wesentlichen vom Wasserstoffanteil der Funktion geliefert, doch ist der Normfaktor (s. Gl. (3.2)) wegen der Überlappung mit den Ionenorbitalen größer geworden, so daß der resultierende Wert über den experimentellen hinausgeht.

Die Ergebnisse der Punkt-Ionen-Rechnung zeigen deutlich, daß man die Ladungsverteilung der Ionen explizit berücksichtigen muß . Eine Überlappung des attraktiven Kernpotentials mit dem repulsiven Potential der Elektronenhülle (Elektronen beschrieben durch freie Ionenzustände[19]) zeigt Abb. 2 . Man erkennt, daß die negativen Ionen nicht nur wie im Punkt-Modell repulsiv sind, sondern durchaus einen attraktiven Bereich besitzen. Eine Variationsrechnung für einen Kristall, der aus solchen Potentialen aufgebaut wäre, miß-

länge aber, denn das mit dem Einbau des Wasserstoffs eingebrachte Elektron verschwände völlig in den tiefen Potentialmulden, die jetzt die Kristall-Ionen beschreiben. Dieses zu starke Eindringen des Elektrons verhindert aber die Berücksichtigung des Pauliprinzips.

Testrechnungen, durchgeführt unter Vernachlässigung des Austauschintegrals (s. §§ 6,7), ergeben aber eine noch viel größere HFS-Konstante des Protons als im Punkt-Ionen-Modell ($\sim$800 Gauss für NaCl). D.h., daß die repulsiven Anteile, die wegen der Orthogonalitätsforderungen und der Elektron-Elektron-Wechselwirkung auftreten, zu groß sind.

Eine Minderung des repulsiven Elektron-Elektron-Coulombintegrals bewirkt das Austauschintegral (s. Gl. (6.8)). Es ist hier nur, grob abgeschätzt (s. § 7), berücksichtigt worden, da seine explizite numerische Berechnung recht aufwendig ist und zunächst nur sein Einfluß auf die Bestimmung der HFS-Konstanten untersucht werden sollte.Die Tabellen 5 und 6 und Abb. 3 und 4 zeigen die Abhängigkeit der Ergebnisse vom Parameter f_H des Austauschintegrals.

Im Groben zeigen die berechneten Werte den richtigen Gang mit wachsendem f_H . Die HFS-Konstante des Protons nimmt ab, und die der Ionen wächst. Die Abhängigkeit von f_H jedoch ist nicht für alle Größen gleich. So steigen die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten an den Ionen langsamer, als die am Proton abnimmt. Die Zunahme an den negativen Ionen ist geringer als an den positiven. D.h., der Unterschied des Austauschintegrals für die beiden Ionensorten ist mit Gl. (7.3) nicht völlig erfaßt. Gl. (7.3) gilt aber offensichtlich umso besser, je unterschiedlicher die räumliche Ausdehnung der Ionen ist, wie ein Vergleich der Änderung des Verhältnisses der HFS-Konstanten in NaCl und KCl zeigt (s. Tab. 5 und 6). Aus allem folgt, daß eine völlige Simulation des Austausches gemäß den Gln. (7.1) und (7.3) nicht möglich ist. Dies kann man eigentlich auch kaum anders erwarten .

Interessant ist weiter der Vergleich der Ergebnisse für die verschiedenen Ansätze des Wasserstoffanteils φ_H der U_2-Zentrenfunktion.

So erhält man die relativ besten Ergebnisse mit s-Funktionen. Die Resultate (HFS-Konstanten der Ionen) verschlechtern sich dagegen, wenn die der Symmetrie des Zentrums besonders angepaßten f-Funktionen hinzugenommen werden. Beachtet man , daß die f-Funktion in allen Fällen einen positiven Einmischparameter hat, so wird das Verhalten verständlich ; denn bei der vorliegenden Wahl des Wasserstoffkoordinatensystems (s.Abb. 1) bedeutet dies eine Orientierung der f-Funktion zu den positiven Ionen hin, also in die falsche Richtung verglichen mit dem Experiment.

Die Unterscheidung der beiden Ionensorten allein durch ihre verschieden großen Überlappungsintegrale mit dem s-Anteil von φ_H ist also stärker, als es die Mitnahme einer f-Funktion vermag. D.h. weiter, daß die vorgenommenen Näherungen und Annahmen eine zu große Bevorzugung der positiven Ionen darstellen. Eine f-Funktion gewinnt vermutlich erst in einer höheren Näherung als der vorliegenden an Bedeutung. Damit ist nun auch verständlich, warum die einfache Orthogonalisierung des Wasserstoffzustandes [3] ohne jede Variation relativ gute Ergebnisse für die HFS-Konstanten der Ionen liefert.

Ein Vergleich der Energieminima für gleichen Austauschparameter f_H und gleichen Ansatz für φ_H von NaCl und KCl zeigt, daß diese für NaCl immer höher liegen als die für KCl. Dieser Effekt findet in der Approximation der Kristall-Ionen durch freie Ionen seine Begründung, denn in NaCl ist die Repulsion, die in der Orthogonalitätsforderung steckt, wegen der kleineren Gitterkonstante durch die Chlor-Ionen größer als in KCl.

Schließlich soll noch die Frage diskutiert werden, ob die gefundenen Minima auch für einen gegebenen Ansatz von φ_H und eine feste Wahl von f_H die absolut tiefsten sind. Dies kann bei einer numerisch durchgeführten Variationsrechnung nicht mit Sicherheit gesagt werden, da die Minimumsuchverfahren immer nur eine lokale Extremalstelle finden. Ein Überblick über die Extrema eines Parameterraumes ist deshalb nur durch wiederholte Rechnungen mit verschiedener Wahl der Ausgangsgrößen zu gewinnen! In KCl wird so noch ein zweites Minimum gefunden

(s. Tab. 6). Es ist dadurch gekennzeichnet, daß das Maximum des 3s-Funktionsanteils von φ_H nur etwa 0.15 a.E. vom Kern des Chlor-Ions entfernt liegt, und zwar in einem Minimum der radialen Chlorladungsdichte (s. Abb. 5). Die zuerst angegebenen Minima für den (1s + 3s)-Ansatz dagegen sind durch eine Lage des 3s-Maximums in einer Entfernung vom Kern, die etwa der Größe des Ionenradius entspricht, charakterisiert. Eine Übersicht der Abstände der 3s-Maxima vom Chlor-Kern in NaCl und KCl gibt Tabelle 7. Wie man sieht, ist erst das zweite Energieminimum in KCl mit den Minima in NaCl zu vergleichen, die für f_H = 2.8, 2.9 und 3 ebenfalls in Chlorkernnähe liegen.

Auch die Veränderung der berechneten HFS-Konstanten mit dem Austauschparameter f_H weist in diese Richtung. In beiden Substanzen ist für $f_H = 3$ die HFS-Konstante des Protons schon kleiner als die experimentelle, während f_H noch zu vergrößern wäre, um die berechneten Werte für den Chlorkern zu verbessern.

Ein ganz anderes Verhalten zeigen dagegen die HFS-Konstanten, die mit Funktionen, zugehörig zu den zuerst angeführten Minima , in KCl berechnet werden. Hier ist (s. Tab. 6) für $f_H = 3$ die experimentelle HFS-Konstante fast erreicht. Eine weitere Vergrößerung von f_H wäre zwar zur Verminderung des Protonenwertes notwendig, doch führte dies zu einer Überschätzung der HFS-Konstanten des Chlors (s. Abb. 4). Eine Entscheidung für eines der beiden Minima ist auf dem bisherigen Stand der Rechnugn noch nicht möglich, da beide praktisch gleich tief sind.

Die vorausgegangene Diskussion macht die große Bedeutung des Austauschintegrals für die Berechnung der Elektronenstruktur des U_2-Zentrums deutlich. Es stellt sich aber die Frage, ob es lohnt, die Variationsrechnung zu wiederholen, dabei aber nun das Austauschintegral richtig zu berechnen, ohne gleichzeitig die Näherung aufzugeben, die in der Approximation der Kristallzustände durch orthogonalisierte freie Ionenzustände liegt. Das bedeutet aber, die HF-Gleichungen zumindest für die Konfiguration bestehend aus Wasserstoff und acht nächsten

Nachbar-Ionen selbstkonsistent lösen, wobei vermutlich auch die Drei- und Vierzentrenintegrale nicht mehr vernachlässigbar sind; in KCl wäre etwa ein System von 145 Elektronen zu behandeln.

Die explizite Durchführung einer solchen Rechnung scheint hoffnungslos, insbesondere wenn Slaterfunktionen als Basisfunktionen benutzt werden. Vielleicht aber ist bei einer Entwicklung nach Gaussfunktionen (s. § 7), mit denen die Bestimmung der Mehrzentrenintegrale sehr vereinfacht wird, eine Durchrechnung möglich.

Literatur

1) C.J.Delbecq, B.Smaller, P.H.Yuster: Phys. Rev. 100,595 (1956)
J.Rolfe: Phys. Rev. Lett. 1 , 56 (1958)
S.Kerkhoff: Z. Physik 158, 595 (1960)
J.A.Cape: Phys. Rev. 122, 18 (1961)

2) F.Kerkhoff, W.Martienssen, W.Sander:Z.Physik 173, 184 (1963)

3) J.M.Spaeth: Z. Physik 192, 107 (1966)

4) G.Lehnert: private Mitteilung

5) B.S.Gourary, F.S.Adrian: Phys. Rev. 105, 1180 (1957)

6) H.Mimura, Y.Uemura: J. Phys. Soc. Japan 14, 1011 (1959)

7) B.Sammel: phys. stat. sol. 12, K11 (1965)

8) K.Cho, H. Kamimura, Y.Uemura: J.Phys. Soc. Japan 21, 2244 (1966)

9) K.Cho: J. Phys. Soc. Japan 23, 1296 (1967)

10) S.M.Blinder: Advances in Quantum Chemistry (Ed. P.O.Löwdin), Academic Press, New York, Vol. 2 (1965), s. 47 ff

11) C.P.Slichter: Principles of Magnetic Resonance, Harper and Row, New York, 1963, s.190

12) S.M. Blinder: loc. cit. s. 69

13) C.C.J.Roothaan: Rev. Mod. Phys. 23, 69 (1951)

14) P.O.Löwdin: J. Chem. Phys. 18, 365 (1950)

15) J.C.Slater: Quantum Theory of Molecules and Solids, Mc Graw-Hill Book Company, New York, Vol. I,1963, S. 313 ff

16) B.Sammel: Diplomarbeit 1964 (Theoretische Physik, Frankfurt/M!)

17) A.R.Edmonds: Angular Momentum in Quantum Mechanics, Princeton, Princeton University Press 1957

18) M. Hamermesh: Group Theory, Pergamon Press, London, 1962

19) E.Clementi: IBM J. Res. a. Dev. Suppl. 9, 2 (1965)

20) C.Kittel: Introduction to Solid State Physics, John Wiley, New York, 1967, 3rd. Ed. , S.96

21) Z.B.Becker: Theorie der Elektrizität, B .G.Teubner Verlagsgesellschaft, Stuttgart, Band 2, 1959, S. 125

22) A.C.Wahl, P.E.Cade, C.C.J.Roothaan: J. Chem. Phys. 41, 2578 (1964)

23) J. C.Slater: Phys. Rev. 81, 385 (1951)

24) M.M.Ellis, D.S.Newman: J. Chem. Phys. 47, 1986 (1967)
F.Herman, S.Skillman: Atomic Stucture Calculation, Prentice-Hall, 1963

25) J.E.Robinson, F.Bassani, R.S.Knox, S.R.Schrieffer: Phys. Rev. Lett. 9, 215 (1967)

26) H.Preuss: Grundriss der Quantenchemie, Bibliographisches Institut Mannheim, 1962, S. 102

27) R.Fletcher, M.S.D.Powell:Compt. J. 6, 163 (1963)

28) C.Leibfried, W.Ludwig: Solid State Physics (Ed. Seitz and Turnbull), Vol. 12, S. 403, Fig. 19 (20^oK)

29) N.F.Ramsay: Nuclear Moments, John Wiley, Sons, New York, 1953

30) M.Rotenberg, R.Bivins, N.Metropolis, J.K.Wooten: The 3-j and 6-j symbols, The Technology Press, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts, 1959

Herrn Prof. Dr. H. Bilz möchte ich für seine fortwährende Unterstützung, Beratung und Hilfe sehr herzlich danken.
Herrn Prof. Dr. G. Süßmann und Herrn Prof. Dr. W. Martienssen gilt mein Dank für ihr stetiges Interesse und wohlwollende Förderung dieser Arbeit. Herrn Prof. Martienssen verdanke ich außerdem ihre Anregung.

Herrn Dr. H. Büttner, Herrn Dipl. Phys. B. Gliss und Herrn Dr. K.H. Timmesfeld bin ich für zahlreiche mit dauernder Geduld geführte Diskussionen und immer wieder ausgesprochene Ermutigungen, wenn die numerischen Probleme unlösbar schienen, zu großem Dank verpflichtet. Bei Herrn Dipl. Phys. A. Söhn möchte ich mich für viele nützliche Hinweise bei der Aufstellung der Rechenprogramme bedanken.

Dank schulde ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Zentralen Recheninstitut, dem Physikalischen Institut und dem Institut für Theoretische Physik der Johann-Wolfgang-Goethe- Universität für die Bereitstellung der Mittel zur Finanzierung der Rechenzeit.

Der größte Teil der numerischen Rechnungen wurde auf der IBM 7094 des Deutschen Rechenzentrums in Darmstadt durchgeführt. Aber die mangelnde Rechenkapazität des DRZ führte zu immer größeren Verzögerungen, insbesondere bei Testrechnungen mit etwas längerer Laufzeit. Die Berechnung der Endergebnisse erfolgte darum im Forschungsinstitut der Firma AEG in Frankfurt/M., die freundlicherweise die fehlende Rechenzeit auf ihrer Telefunken TR 4 - Maschine zur Verfügung stellte. Hierfür möchte ich mich sehr bedanken.

Anhang

A1) Beweis der Löwdinschen Orthogonalisierungsvorschrift

Zur Vereinfachung der Schreibweise werden im folgenden die beiden Indizes ν und j (s. § 3), die das j-te Orbital am ν-ten Kern kennzeichnen, wieder zu einem Index zusammengefaßt. D.h. die Elektronenbahnen der Ionen werden fortlaufend durchnumeriert.

Man hat einen Satz nichtorthogonaler Funktionen φ_i.
Sei

$$S_{ij} = \int d\tau\, \varphi_i^* \varphi_j = S_{ji}^*$$

d.h. die Matrix S der gegenseitigen Überlappungen ist hermitesch.
Die Matrix S kann noch geschrieben werden als

$$S = 1 - S'$$

wobei $S'_{ij} = \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle - \delta_{ij}$

ist.
Bildet man nun Linearkombinationen der φ_i,

$$\psi_j = \sum_{i=1}^{N} \varphi_i B_{ij} \qquad \text{und} \qquad \psi_j^* = \sum_{i=1}^{N} B_{ji}^* \varphi_i^*$$

(N = Gesamtzahl der zuorthogonalisierenden Funktionen)
mit

$$B_{ij} = (S^{-1/2})_{ij} = (1 - S')_{ij}^{-1/2} = (1 - \tfrac{1}{2} S' + \tfrac{3}{8} S'^2 - \dots)_{ij}$$

$$\Rightarrow B_{ij} = B_{ji}^* \; ; \quad (S^{-1})_{ij} = \sum_{\ell} B_{i\ell} B_{\ell j}$$

Dann folgt

$$\int d\tau\, \psi_j^* \psi_i = \sum_{\ell,k} B_{j\ell} \int d\tau\, \varphi_\ell^* \varphi_k B_{ki} = \sum_{\ell,k} B_{j\ell} S_{\ell k} B_{ki} =$$

$$\sum_{\ell,k} (S^{-1/2})_{j\ell} S_{\ell k} (S^{-1/2})_{ki} = \sum_{\ell} (S^{-1/2})_{j\ell} (S^{+1/2})_{\ell i} = \delta_{ji} .$$

Orthogonalisierung einer Funktion α nach Schmidt auf einem Satz Löwdinorthogonaler Funktionen ψ_j.

Die Norm der Gesamtfunktion sei U. Man erhält:

$$\beta = U\left[\alpha - \sum_j \gamma_j \psi_j\right] \quad \text{mit}$$

$$\gamma_j = \int d\tau\, \psi_j^* \alpha = \sum_k B_{kj} \int d\tau\, \varphi_k^* \alpha = \sum_k B_{kj} O_k$$

$$\Rightarrow \beta = U\left[\alpha - \sum_{i,j} B_{ij} \gamma_j \varphi_i\right] = U\left[\alpha - \sum_{i,j,k} B_{ij} B_{kj} O_k \varphi_i\right] =$$

$$U\left[\alpha - \sum_{i,j,k} B_{ij} B_{jk} O_k \varphi_i\right] = U\left[\alpha - \sum_{i,k} (S^{-1})_{ik} O_k \varphi_i\right] =$$

$$U\left[\alpha - \sum_{i,k} A_{ik} O_k \varphi_i\right] \quad \text{mit} \quad S^{-1} \equiv A.$$

Bestimmung der Norm U:

$$1 = \int d\tau\, \beta^* \beta = U^2\left[1 - 2\sum_{i,k} A_{ik} O_k O_i + \sum_{i,k,j,l} A_{ik} O_k A_{lj} O_l S_{ji}\right] =$$

$$U^2\left[1 - 2\sum_{i,k} A_{ik} O_k O_i + \sum_{i,k,l} A_{ik} O_k O_l \delta_{li}\right] =$$

$$U^2\left[1 - 2\sum_{i,k} A_{ik} O_k O_i + \sum_{i,k} A_{ik} O_k O_i\right] = U^2\left[1 - \sum_{i,k} A_{ik} O_k O_i\right]$$

$$\Rightarrow U = \left[1 - \sum_{i,k} A_{ik} O_k O_i\right]^{-1/2}$$

A2) Matrixelemente des Wasserstoffhamiltonoperators

Der Ansatz für φ_H (s. § 5) lautet:

(A2.1)

$$\varphi_H = U_H \varphi = U_H \sum_{i=1}^{s} \sum_{j=1}^{t} c_{ij} \frac{(2\alpha_{ij})^{n_{ij}+1/2}}{[(2n_{ij})!]^{1/2}} r^{n_{ij}-1} e^{-\alpha_{ij} r} \gamma_i$$

Die Abhängigkeit der Symmetrieterme γ_i von den normierten Kugelflächenfunktionen Y_{lm} (s. Gl. (4.1)) wird explizit berücksichtigt, indem man die Summen über i und j in Gl. (A2.1) ausführt und die resultierenden Summanden neu numeriert. D.h.

$$\varphi = \sum_k c_k N_k r^{n_k - 1} e^{-\alpha_k r} f_k Y_{l_k m_k}$$

wobei c_k, α_k die Variationsparameter,
N_k die Norm einer Salterkomponente und
f_k die Koeffizienten der $Y_{l_k m_k}$ bedeuten, mit denen die Kugelflächenfunktionen in Gl. (4.1) zu γ_i linear kombiniert werden.

In folgenden sind die Matrixelemente und ihre Ableitungen nach den Variationsparametern angegeben, dabei ist die Orthonormalität der Y_{lm} benutzt worden.

1. Norm einer Slaterfunktion

$$N_k = \frac{(2\alpha_k)^{n_k+1/2}}{[(2n_k)!]^{1/2}} \quad ; \quad \frac{dN_k}{d\alpha_k} = \frac{(2n_k+1)(2\alpha_k)^{n_k-1/2}}{[(2n_k)!]^{1/2}} \equiv N_k'$$

2. Die Norm U_H:

$$U_H = \langle \varphi | \varphi \rangle^{-1/2}$$

$$\langle \varphi | \varphi \rangle = \sum_{k \geq i} (2 - \delta_{ik}) c_i c_k N_i N_k J_{ik} f_i^* f_k \delta_{l_i l_k} \delta_{m_i m_k}$$

$$J_{ik} = \int_0^\infty r^{n_i + n_k} e^{-(\alpha_i + \alpha_k) r} dr = \frac{(n_i + n_k)!}{(\alpha_i + \alpha_k)^{n_i + n_k + 1}}$$

Es gilt: $N_i^2 \, S_{ii} = 1$

$$\frac{\partial}{\partial \alpha_k} \langle \varphi | \varphi \rangle = 2 \Big\{ \sum_{k \neq i} c_k c_i \big[N_i N_k' S_{ik}(\alpha_i, \alpha_k, n_i, n_k) - N_i N_k \cdot$$

$$S_{ik}(\alpha_i, \alpha_k \; n_i, n_k+1) \big] \cdot f_i^* f_k \, \delta_{l_i l_k} \, \delta_{m_i m_k} \Big\}$$

$$\frac{\partial}{\partial c_k} \langle \varphi | \varphi \rangle = 2 \Big\{ \sum_{k \neq i} c_i N_i N_k S_{ik} f_i^* f_k \, \delta_{l_i l_k} \, \delta_{m_i m_k} + c_k f_i^* f_k \Big\}$$

3. Hamiltonoperator des freien Wasserstoffs

$$H_H = -\frac{1}{2} \Delta - \frac{1}{r} = -\frac{1}{2} \Big[\frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2} \Omega(\vartheta, \varphi) \Big] - \frac{1}{r} =$$

$$-\frac{1}{2} \Big[D(r) + \frac{1}{r^2} \Omega(\vartheta, \varphi) \Big] - \frac{1}{r} \, .$$

$$\langle \varphi | H_H | \varphi \rangle = \sum_{\substack{k,i \\ i<k}} f_k^* f_i \, \delta_{l_i l_k} \, \delta_{m_i m_k} \, c_i c_k N_i N_k \big\{ B_{ki} \, l_i(l_i+1) -$$

$$A_{ki} - 2 C_{ki} \big\} + \frac{1}{2} \sum_k f_k^* f_i \, c_k^2 \big\{ b_{kk} \, l_k(l_k+1) - a_{kk} - 2 c_{kk} \big\} .$$

$$\frac{\partial}{\partial \alpha_k} \langle \varphi | H_H | \varphi \rangle = \sum_{\substack{i \\ i<k}} f_k^* f_i \, \delta_{l_i l_k} \, \delta_{m_i m_k} \, c_i c_k N_i \big\{ N_k' (B_{ki} \, l_i(l_i+1) -$$

$$A_{ki} - 2 C_{ki}) - N_k (B_{ki}' \, l_i(l_i+1) - A_{ki}' - 2 C_{ki}') \big\} +$$

$$\frac{1}{2} f_k^* f_k \, c_k^2 \big\{ b_{kk}' \, l_k(l_k+1) - a_{kk}' - 2 c_{kk}' \big\}$$

$$\frac{\partial}{\partial c_k} \langle \varphi | H_H | \varphi \rangle = \sum_{\substack{i \\ i<k}} f_k^* f_i \, \delta_{l_i l_k} \, \delta_{m_i m_k} \, c_i N_i N_k \big\{ B_{ki} \, l_i(l_i+1) -$$

$$A_{ki} - 2 C_{ki} \big\} + f_k^* f_k \, c_k \big\{ b_{kk} \, l_k(l_k+1) - a_{kk} - 2 c_{kk} \big\} .$$

mit:

$$A_{ki} = \int_0^\infty dr\, r^2\, r^{n_k-1} e^{-\alpha_k r} \left(O(r)\, r^{n_i-1} e^{-\alpha_i r} \right) =$$

$$\frac{(n_i+n_k-2)!}{(\alpha_i+\alpha_k)^{n_i+n_k+1}} \left\{ \left[\alpha_k n_i - \alpha_i n_k \right]^2 - \left[\alpha_k^2 n_i + \alpha_i^2 n_k \right] \right\},$$

$$\Rightarrow a_{kk} = A_{kk} \cdot N_k^2 = - \frac{\alpha_k^2}{2n_k-1},$$

$$A'_{ki} = \frac{\partial A_{ki}}{\partial \alpha_k} = \frac{(n_i+n_k-1)!}{(\alpha_i+\alpha_k)^{n_i+n_k+2}} \left\{ \left[\alpha_k n_i - \alpha_i (n_k+1) \right]^2 - \left[\alpha_k^2 n_i + \alpha_i^2 (n_k+1) \right] \right\},$$

$$\Rightarrow a'_{kk} = \frac{\partial}{\partial \alpha_k} \left(A_{kk} N_k^2 \right) = - \frac{2\alpha_k}{2n_k-1},$$

$$B_{ki} = \int_0^\infty dr\, r^2\, r^{n_k-1} e^{-\alpha_k r} \frac{1}{r^2} r^{n_i-1} e^{-\alpha_i r} = \frac{(n_k+n_i-2)!}{(\alpha_k+\alpha_i)^{n_k+n_i-1}},$$

$$\Rightarrow b_{kk} = B_{kk} N_k^2 = \frac{(2\alpha_k)^2}{(2n_k-1)(2n_k)},$$

$$B'_{ki} = \frac{\partial B_{ki}}{\partial \alpha_k} = \frac{(n_k+n_i-1)!}{(\alpha_k+\alpha_i)^{n_k+n_i}},$$

$$\Rightarrow b'_{kk} = \frac{\partial b_{kk}}{\partial \alpha_k} = \frac{\partial}{\partial \alpha_k} \left(B_{kk} N_k^2 \right) = \frac{8\alpha_k}{(2n_k-1)(2n_k)},$$

$$C_{ki} = \int_0^\infty dr\, r^2\, r^{n_k-1} e^{-\alpha_k r} \frac{1}{r} r^{n_i-1} e^{-\alpha_i r} = \frac{(n_k+n_i-1)!}{(\alpha_k+\alpha_i)^{n_k+n_i}},$$

$$\Rightarrow c_{kk} = C_{kk} N_k^2 = \frac{\alpha_k}{n_k},$$

$$c'_{ki} = \frac{\partial C_{ki}}{\partial \alpha_k} = \frac{(n_k+n_i)!}{(\alpha_k+\alpha_i)^{n_k+n_i+1}} \Rightarrow c'_{kk} = \frac{\partial}{\partial \alpha_k} \left(C_{kk} N_k^2 \right) = \frac{1}{n_k}.$$

A3) Formeln für Zweizentrenintegrale

Es ist zweckmäßig, zur Behandlung von Zweizentrenintegralen, deren Integranden aus Slaterfunktionen aufgebaut sind, elliptische Koordinaten zu benutzen. Die angeführten Formeln sind auf der Grundlage der Arbeit von Wahl et al. [22] hergeleitet worden.

Definition der elliptischen Koordinaten:



$$\xi = (r_a + r_b)/R \,, \quad \eta = (r_a - r_b)/R \,, \quad \varphi = \varphi_a = \varphi_b \,,$$

$$\Rightarrow \quad r_a = \frac{R}{2}(\xi + \eta)\,, \qquad r_b = \frac{R}{2}(\xi + \eta)\,,$$

$$\cos\vartheta_a = (1 + \xi\eta)/(\xi + \eta)\,, \qquad \cos\vartheta_b = (1 - \xi\eta)/(\xi - \eta)\,,$$

$$\sin\vartheta_a = [(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)]/(\xi + \eta)\,, \qquad \sin\vartheta_b = [(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)]/(\xi - \eta)\,,$$

$$\frac{1}{r_a^n} = \left(\frac{2}{R}\right)^n (\xi + \eta)^{-n}\,, \qquad \frac{1}{r_b^n} = \left(\frac{2}{R}\right)^n (\xi - \eta)^{-n}\,.$$

Das Volumenelement ergibt sich zu:

$$d\tau = \left(\frac{R}{2}\right)^3 (\xi^2 - \eta^2)\, d\xi \, d\eta \, d\varphi$$

Die Integrationsgrenzen sind:

$$-1 \le \eta \le 1\,, \qquad 1 \le \xi \le \infty\,, \qquad 0 \le \varphi \le 2\pi\,.$$

Eine normierte Slaterfunktion (s. Gl. (5.2)) beschrieben im Koordinatensystem des Zentrums a lautet in elliptischen Koordinaten:

$$\chi_a(\xi,\eta,\varphi) = \frac{(2\sigma)^{n+1/2}}{\sqrt{(2n)!}} \left[\frac{R}{2}(\xi+\eta)\right]^{n-1} e^{-\frac{R}{2}\sigma(\xi-\eta)} \cdot$$

$$P_{lm}\left([1+\xi\eta)/(\xi+\eta)]\right) \Phi_m(\varphi),$$

wobei P_{lm} ein normiertes Legendre-Polynom und

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{e^{im\varphi}}{\sqrt{2\pi}}$$

ist.

Für die Wirkung von Δ , dem kinetischen Energieoperator, gilt:

$$\Delta \chi_a = [\sigma_a^2 - 2 n_a \sigma_a r_a^{-1} + (n_a + l_a)(n_a - l_a - 1) r_a^{-2}] \chi_a$$

Analog für χ_b .

In den Endformeln für die Zweizentrenintegrale werden folgende Abkürzungen benutzt:

$$k_a = \frac{(2\sigma_a)^{n_a+1/2}}{[(2n_a)!]^{1/2}}$$

$$W = \left[\frac{(2l_a+1)(2l_b+1)(l_a-m)!(l_b-m)!}{4(l_a+m)!(l_b+m)!} \right]^{1/2},$$

$$\omega_\nu^{lm} = (-)^\nu \frac{(2l-2\nu)!}{2^l (l-m-2\nu)!(l-\nu)!\nu!},$$

$$D(\alpha,\beta,\gamma,\delta,\varepsilon,\varrho) = \binom{n_a-l_a-1+2\nu}{\alpha} \cdot \binom{n_b-l_b-1+2\mu}{\beta} \cdot \binom{m}{\gamma}\binom{m}{\delta} \cdot$$

$$\binom{l_a-m-2\nu}{\varepsilon}\binom{l_b-m-2\mu}{\varrho}(-)^{\beta+\gamma+\delta+\varrho},$$

$$V_N(x) = \frac{N!}{x^{N+1}},$$

$$A_N(\sigma) = \int_1^\infty x^N e^{-\sigma x} dx = e^{-\sigma} \sum_{\nu=0}^{N} \frac{N!}{(N-\nu)!\,\sigma^{\nu+1}},$$

$$B_N(\sigma) = \int_{-1}^{1} x^N e^{-\sigma x} dx = \sum_{\nu=0}^{N} \frac{N!}{(N-\nu)!} \left[(-)^\nu e^{\sigma} + (-)^{N+1} e^{-\sigma} \right],$$

$$E_N(\sigma) = \int_0^1 x^N e^{-\sigma x} dx = \frac{N!}{\eta^{N+1}} - e^{-\sigma} \sum_{\nu=0}^{N} \frac{N!}{(N-\nu)!\,\eta^{\nu+1}},$$

$[N]$ bedeutet die größte ganze Zahl, die größer oder gleich N ist.

$C(l_1, l_2, l_3, m_1, m_2, m_3)$ ist der Clebsch-Gordan-Koeffizient [30].

1. Überlappungsintegral $(m = m_a = m_b)$

$$O_{ab} = \int d\tau\, \chi^*_{n_a l_a m_a} \chi_{n_b l_b m_b} = \delta_{m_a m_b} k_a k_b \left(\frac{R}{2}\right)^{n_a + n_b + 1} \cdot W \cdot$$

$$\sum_{\nu=0}^{[\frac{1}{2}(l_a - m_a)]} \sum_{\mu=0}^{[\frac{1}{2}(l_b - m_b)]} \sum_{\alpha,\beta,\gamma,\delta,\varepsilon,\rho} \omega_\nu^{l_a m_a} \omega_\mu^{l_b m_b} D(\alpha,\beta,\gamma,\delta,\varepsilon,\rho) \cdot$$

$$\left\{ A_N\left(\frac{R}{2}(\sigma_a + \sigma_b)\right) B_M\left(\frac{R}{2}(\sigma_a - \sigma_b)\right) - A_{N-2}\left(\frac{R}{2}(\sigma_a + \sigma_b)\right) B_{M+2}\left(\frac{R}{2}(\sigma_a - \sigma_b)\right) \right\},$$

wobei

$N = n_a + n_b - l_a - l_b + 2m + 2\nu + 2\mu - \alpha - \beta - 2\gamma + \varepsilon + \rho$ und

$M = \alpha + \beta + 2\delta + \varepsilon + \rho$ ist.

2. Splitintegral $(m = m_a = m_b)$

$$S_{ab}^{n} = \int d\tau\, \chi^*_{n_a l_a m_a} \frac{1}{r_b^n} \chi_{n_b l_b m_b} = \delta_{m_a m_b} \frac{R}{2} \frac{W}{\left[V_{2n_a}(\sigma_a R)\, V_{2n_b}(\sigma_b R)\right]^{1/2}} \cdot$$

$$\sum_{\nu=0}^{[\frac{1}{2}(l_a - m)]} \sum_{\mu=0}^{[\frac{1}{2}(l_a - m)]} \sum_{\alpha,\beta,\gamma,\delta,\varepsilon,\rho} \omega_\nu^{l_a m_a} \omega_\mu^{l_b m_b} D(\alpha,\beta,\gamma,\delta,\varepsilon,\rho) \cdot$$

$$A_N\left(\frac{R}{2}(\sigma_a + \sigma_b)\right) B_M\left(\frac{R}{2}(\sigma_a - \sigma_b)\right),$$

wobei

$N = n_a + n_b - l_a - l_b + 2m + 2\nu + 2\mu - \alpha - \beta - 2\gamma + \varepsilon + \varrho - n$ und

$M = \alpha + \beta + 2\delta + \varepsilon + \varrho$ ist.

3. Integral der kinetischen Energie $(m = m_a = m_b)$

$$I_{ab} = \int d\tau \, (\Delta \chi^*_{n_a l_a m_a}) \, \chi_{n_b l_b m_b} = \left\{ \sigma_a^2 \, O_{ab} - 2 n_a \sigma_a \, S^1_{ab} + (n_a + l_a)(n_a - l_a - 1) \, S^2_{ab} \right\}.$$

4. Kernwechselwirkungsintegrale

$$K_{ab} = \int d\tau \, \chi^*_{n_a l_a m_a} \frac{1}{r_b} \chi_{n'_a l'_a m'_a} = \delta_{m_a m'_a} \, R^{n_a + n'_a} k_a k_{a'} \cdot$$

$$\left[\frac{2 l'_a + 1}{2 l_a + 1} \right]^{1/2} \cdot \sum_{\lambda = \max(0, |l_a - l'_a|)}^{l_a + l'_a} {}^{2} \; C(\lambda, l'_a, l_a, m, m'_a, m_a) \, C(\lambda, l'_a, l_a, 0, 0, 0) \cdot$$

$$\left\{ E_{n_a + n'_a + \lambda}(R(\sigma_a + \sigma'_a)) + A_{n_a + n'_a - \lambda - 1}(R(\sigma_a + \sigma'_a)) \right\}.$$

5. Coulombintegral

$$C_{ab} = \int d\tau_1 \, d\tau_2 \, \chi^*_{n_a l_a m_a}(1) \, \chi^*_{n_b l_b m_b}(2) \, \frac{1}{r_{12}} \, \chi_{n'_a l'_a m'_a}(1) \, \chi_{n'_b l'_b m'_b}(2) =$$

$$\delta_{m_a - m'_a, \, m_b - m'_b} \left(\frac{R}{2} \right)^3 \int_{-1}^{1} d\eta \int_{1}^{\infty} d\xi \; U_a(\xi, \eta) \, \Omega_b(\xi, \eta) \, (\xi^2 - \eta^2),$$

wobei

$$U_a(\xi, \eta) = \left[\frac{R}{2} (\xi + \eta) \right]^{n_a + n'_a} \sum_{\lambda = \max(|m_a - m'_a|, |l_a - l'_a|)}^{l_a + l'_a} {}^{2} \; T_\lambda \, P_{\lambda, m_a - m'_a} \left[(1 + \xi\eta)/(\xi + \eta) \right] \cdot$$

$$\left\{ E_{n_a + n'_a + \lambda} \left[\frac{R}{2} (\sigma_a + \sigma'_a)(\xi + \eta) \right] + A_{n_a + n'_a - \lambda - 1} \left[\frac{R}{2} (\sigma_a + \sigma'_a)(\xi + \eta) \right] \right\},$$

$$T_\lambda = k_a k_{a'} \left[\frac{2(2 l'_a + 1)}{(2\lambda + 1)(2 l_a + 1)} \right]^{1/2} C(\lambda, l'_a, l_a, m, m'_a, m_a) \, C(\lambda, l'_a, l_a, 0, 0, 0)$$

und

$$\Omega_l = k_l k_l' \left[\frac{R}{2} (\xi - \eta) \right]^{n_l + n_l' - 2} e^{-\frac{R}{2}(\sigma_l + \sigma_l')(\xi - \eta)} \cdot$$

$$P_{l_l m_l}[(1-\xi\eta)/(\xi-\eta)] \cdot P_{l_l' m_l'}[(1-\xi\eta)/(\xi-\eta)] \quad \text{ist.}$$

Das Coulombintegral erfordert eine zweidimensionale numerische Integration. Als Grundeinheit wird die Gauss-Integration mit zehn Stützstellen pro Intervall gewählt. Verschiedene Testrechnungen zeigen, daß das Gebiet $-1 \leq \eta \leq 1$; $1 \leq \xi \leq \infty$ den Hauptbeitrag zum Integral bringt. Dieser Bereich wird in weitere Teile zerspalten, die je nach Beitrag verschieden dicht mit Stützstellen belegt werden. Maximal werden 10^3 Stützstellen im Gesamtintervall benötigt.

Für s-Funktionen im Integranden kann die Doppelintegration geschlossen ausgeführt werden. Die Differenz des analytisch gewonnenen und des numerisch integrierten Ergebnisses für 1s-Wasserstoffunktionen mit s-Funktionen der Ionen liegt in der Größenordnung von 10^{-5}. Diese Genauigkeit ist ausreichend für die vorliegende Rechnung.

Lebenslauf

Am 17.November 1938 wurde ich, Karl Bernhard Sammel, als Sohn des Schreiners Karl Sammel und seiner Ehefrau Margarete, geb. Ochs, in Frankfurt/Main geboren.

Vom Herbst 1944 bis Ostern 1950 besuchte ich die Volksschule in Bad Soden/Ts. Anschließend war ich bis zu meinem Abitur am 26.Februar 1959 Schüler der Leibniz-Schule in Ffm-Höchst.

Das Studium der Physik begann ich im Sommersemester an der Johann Wolfgang Goethe-Universität in Frankfurt/Main,wo ich die Diplom-Vorprüfung am 14. November 1961 ablegte. Unter Anleitung von Prof. Dr. G.Süßmann fertigte ich eine Diplomarbeit im Institut für Theoretische Physik an und bestand die Diplom-Hauptprüfung am 15. Dezember 1964.

Seitdem bin ich Doktorand zunächst bei Herrn Prof. Süßmann und seit Oktober 1967 bei Herrn Prof. Dr. H.Bilz , in dessen Gruppe ich seit Januar 1968 Verwalter einer Assistentenstelle bin.

Meine Frau Gisela, geb. Gundlach, heiratete ich am 6. Oktober 1966.

Meine akademischen Lehrer waren:

Prof. Moufang

Prof. Baer

Prof. Czerny

Prof. Royen

Prof. Wieland

Prof. Müser

Prof. Dänzer

Prof. Steinwedel

Prof. Haase

Prof. Süßmann

Prof. Schopper

Prof. Beck

Prof. Martienssen

Prof. Lueg

Prof. Ebert

Prof. Bilz

Dr. Happ

Dr. Sauer